

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO
ELÉCTRICO DE MATERIALES HÍBRIDOS MAGNÉTICOS**

POR

JESÚS GABINO PUENTE CÓRDOVA

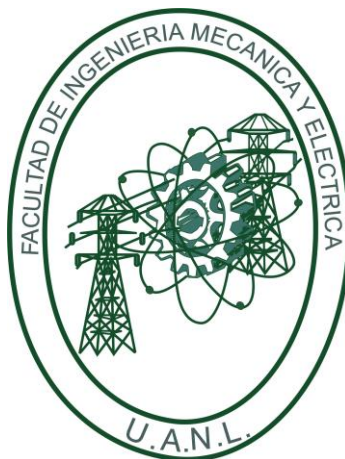
TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

ENERO 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPORTAMIENTO
ELÉCTRICO DE MATERIALES HÍBRIDOS MAGNÉTICOS**

POR

JESÚS GABINO PUENTE CÓRDOVA

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

ENERO 2018

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Síntesis y caracterización del comportamiento eléctrico de materiales híbridos magnéticos”**, realizada por el alumno **Jesús Gabino Puente Córdova**, con número de matrícula **1294323**, sea aceptada para su defensa como opción para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

Comité de Tesis



Dr. Martín Edgar Reyes Melo

Asesor



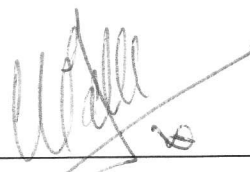
Dr. Juan Antonio Aguilar Garib

Revisor



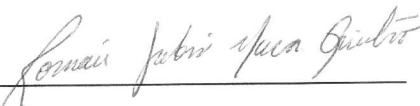
Dr. Sergio Arturo Montes Valdez

Revisor



Dra. Beatriz Cristina López Walle

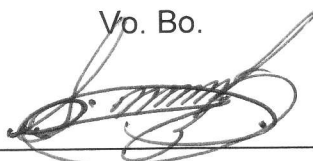
Revisor



Dr. Román Jabir Nava Quintero

Revisor

Vo. Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien ha permitido que siga en este camino.

A mi familia, un apoyo incondicional durante esta etapa.

A mi asesor, el Dr. Edgar Reyes Melo, por su apoyo a nivel personal, académico y profesional, y por su amistad a lo largo de estos últimos años.

A los revisores, Dr. Sergio Montes Valdez, Dr. Juan Aguilar Garib, Dra. Beatriz López Walle y Dr. Román Nava Quintero, por sus valiosos comentarios y aportaciones a este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico para la realización de estudios doctorales.

A la FIME-UANL y al CIIDIT, por las instalaciones y apoyo brindado para la realización de esta tesis. Al Dr. Alejandro Torres por su valioso apoyo en microscopía. Y a la M.C. Gabriela González, por su apoyo en TGA y DRX.

A la empresa KEMET, que nos permitió utilizar infraestructura para el desarrollo de este trabajo.

A Flor Yanhira Rentería Baltiérrez, por su amistad brindada, motivando siempre la discusión en favor de la ciencia.

A mis compañeros de la Coordinación de Materiales, en especial a los ingenieros Fernando Elizondo, María Nañez, Adrián Mederez y Pablo Tapia. Por el apoyo académico y amistad brindada

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos	i
Tabla de contenido	1
Resumen	5
Capítulo 1. Introducción	8
1.1 Preámbulo	8
1.2 Justificación	10
1.3 Antecedentes	13
1.4 Hipótesis	21
1.5 Objetivo general	21
1.6 Objetivos particulares	21
Capítulo 2. Comportamiento eléctrico de polímeros	22
2.1 Introducción	22
2.2 Polarización eléctrica en polímeros	31
2.2.1 Polarización electrónica	33
2.2.2 Polarización atómica	34
2.2.3 Polarización por orientación dipolar	35
2.2.4 Polarización por carga de espacio	36
2.3 Mecanismos de conducción eléctrica	39
2.3.1 Mecanismo de Schottky	45
2.3.2 Mecanismo de Fowler-Nordheim	47
2.3.3 Corriente limitada por carga de espacio	49
2.3.4 Mecanismo de Poole-Frenkel	53
2.3.5 Conducción por saltos o “Hopping”	54
2.3.6 Conducción iónica	55
2.3.7 Corriente por orientación dipolar	57

2.4 La carga de espacio	59
2.5 Cartografía de la carga de espacio	63
Capítulo 3. Metodología experimental	66
3.1 Introducción	66
3.2 Método de síntesis de materiales híbridos	66
3.2.1 Preparación de películas delgadas de PVB	68
3.2.2 Síntesis de PVB-Fe ₂ O ₃	70
3.2.3 Preparación de películas delgadas de EC	71
3.2.4 Síntesis de EC-Fe ₂ O ₃	73
3.3 Métodos y técnicas instrumentales	74
3.3.1 Caracterización de la estructura y morfología	74
3.3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	75
3.3.1.2 Difracción de rayos-X	75
3.3.1.3 Análisis mecánico dinámico	75
3.3.1.4 Análisis termogravimétrico	76
3.3.1.5 Microscopía electrónica de transmisión	76
3.3.2 Corrientes transitorias	77
3.3.3 Análisis eléctrico dinámico	79
3.3.4 Módulo eléctrico complejo	82
3.3.5 Corriente de descarga estimulada térmicamente (<i>TSDC</i>)	85
Capítulo 4. Resultados del estudio de la estructura y morfología de los materiales híbridos	88
4.1 Introducción	88
4.2 Resultados y discusión para el PVB	89
4.3 Resultados y discusión para el material híbrido PVB-Fe ₂ O ₃	94
4.4 Resultados y discusión para la EC	104
4.5 Resultados y discusión para el material híbrido EC-Fe ₂ O ₃	108

Capítulo 5. La carga de espacio en materiales híbridos	119
5.1 Introducción	119
5.2 Resultados y discusión para la matriz PVB	120
5.2.1 Corrientes transitorias del PVB	121
5.2.2 Mecanismos de conducción eléctrica del PVB	123
5.2.3 Análisis eléctrico dinámico del PVB	127
5.2.4 El módulo eléctrico complejo del PVB	130
5.2.5 Corrientes termoestimuladas del PVB	134
5.3 Resultados y discusión para el PVB-Fe ₂ O ₃	136
5.3.1 Corrientes transitorias del PVB-Fe ₂ O ₃	136
5.3.2 Mecanismos de conducción eléctrica del PVB-Fe ₂ O ₃	138
5.3.3 Análisis eléctrico dinámico del PVB-Fe ₂ O ₃	142
5.3.4 El módulo eléctrico complejo del PVB-Fe ₂ O ₃	144
5.4 Resultados y discusión para la matriz EC	148
5.4.1 Corrientes transitorias de la EC	148
5.4.2 Mecanismos de conducción eléctrica de la EC	150
5.4.3 Análisis eléctrico dinámico de la EC	153
5.4.4 El módulo eléctrico complejo de la EC	155
5.4.5 Corrientes termoestimuladas de la EC	158
5.5 Resultados y discusión para la EC-Fe ₂ O ₃	160
5.5.1 Corrientes transitorias de la EC-Fe ₂ O ₃	160
5.5.2 Mecanismos de conducción eléctrica de la EC-Fe ₂ O ₃	161
5.5.3 Análisis eléctrico dinámico de la EC-Fe ₂ O ₃	164
5.5.4 El módulo eléctrico complejo de la EC-Fe ₂ O ₃	166
 Capítulo 6. Conclusiones y perspectivas	 170
 Referencias	 173
Lista de figuras	193
Lista de tablas	199

Anexo A. Comportamiento magnético de los materiales híbridos	200
Anexo B. Mecanismos de conducción Schottky y Fowler-Nordheim	211
Anexo C. Cartografía de la carga de espacio: Metodología FLIMM	226

RESUMEN

En esta investigación se llevó a cabo el estudio del comportamiento eléctrico, transición vítrea y carga de espacio, en materiales híbridos magnéticos, los cuales consisten en la combinación íntima a nivel molecular de dos fases: una fase orgánica que funge como matriz y una fase inorgánica. Dos materiales híbridos fueron sintetizados en este trabajo: el primero a partir de una matriz polimérica de polivinil butiral (PVB) como fase orgánica, y nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3) como fase inorgánica; el segundo posee una matriz biopolimérica, la etilcelulosa (EC), como fase orgánica y, como fase inorgánica, nanopartículas de Fe_2O_3 . La sinergia entre ambas fases le confiere un carácter polifuncional, cuyo estudio ha sido la motivación de esta tesis.

El proceso de síntesis de los materiales híbridos se llevó a cabo en dos etapas: primero, la preparación de un material precursor en forma de película delgada que permite distribuir de una manera homogénea una sal precursora de cloruro de hierro; posteriormente un tratamiento químico que permite la síntesis *in situ* de las nanopartículas de Fe_2O_3 en las respectivas matrices poliméricas, PVB y EC. Los materiales híbridos obtenidos, fueron caracterizados según su estructura y morfología. Se han obtenido nanopartículas de Fe_2O_3 cuya fase corresponde a maghemita o magnetita. El tamaño característico de las nanopartículas es menor a 10 nm, con una morfología cuasi-esférica. Se observó una distribución homogénea de las nanopartículas de Fe_2O_3 .

La presencia de las nanopartículas de Fe_2O_3 modifica el comportamiento eléctrico de las matrices poliméricas, por lo cual se aborda el estudio de los mecanismos de conducción que se presentan a través de la interfaz entre los materiales híbridos y los electrodos metálicos, así como los mecanismos de conducción que se suscitan a través del volumen, la carga de espacio y fenómenos de polarización. Se han propuesto diferentes modelos físicos para

describir los mecanismos de conducción a través de la interfaz y del volumen, razón por la cual son abordados de tal manera que permiten establecer relaciones entre la estructura de los materiales bajo estudio y sus propiedades eléctricas. Se realizaron mediciones de corriente eléctrica, la cual se manifiesta como un desplazamiento neto de portadores de carga eléctrica, y cuyo comportamiento se analiza en función del tiempo bajo voltaje y temperatura constante (corrientes transitorias).

Un análisis más detallado ha llevado a abordar la técnica del análisis eléctrico dinámico. Esta técnica permite explorar la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica de las muestras y el estudio de los fenómenos de relajación, como la transición vítrea, relacionada con la movilidad molecular de las matrices poliméricas, y el fenómeno de la relajación de la carga de espacio, que se manifiesta mediante una acumulación de carga eléctrica en regiones del volumen del material, donde se da la presencia de pozos de energía denominados trampas. Sin embargo, este análisis no permite distinguir las diferentes contribuciones eléctricas (relajación principal, carga de espacio y conducción iónica) en torno a la temperatura de transición vítrea para el PVB, la EC y los materiales híbridos, por lo cual se propone utilizar el marco teórico del módulo eléctrico complejo, que permite separar estas contribuciones.

El estudio de las corrientes de descarga estimuladas térmicamente se emplea con la finalidad de corroborar la presencia de la carga de espacio en las matrices poliméricas. La importancia del estudio de la carga de espacio se centra en que es un fenómeno acelerador de los procesos de envejecimiento físico de los materiales poliméricos, lo cual es fundamental para el desarrollo de nuevos productos y futuras aplicaciones.

Se ha llevado a cabo un estudio cuantitativo del comportamiento magnético de los materiales híbridos PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃. Estos presentan un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente y en forma de

película delgada. Un estudio cualitativo revela que las películas de los materiales híbridos magnéticos experimentan un desplazamiento ante la presencia de un campo magnético externo, esto mediante una fuerza de volumen que se transmite a la matriz polimérica a través de las interfaces nanopartícula-polímero, como una fuerza de superficie.

Gracias a los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, se enfatiza el interés de los materiales híbridos magnéticos, lo cual los posiciona como candidatos potenciales en aplicaciones de diversas ramas de la ingeniería, ya sea como actuadores o sensores.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Preámbulo

En esta investigación se estudia el comportamiento eléctrico de dos materiales poliméricos y el de dos materiales híbridos magnéticos, haciendo énfasis en la identificación y cuantificación del fenómeno de carga de espacio. Los polímeros seleccionados para este estudio son el polivinil butiral (PVB) y la etilcelulosa (EC). Estos polímeros son candidatos serios para ser utilizados como matriz polimérica en el desarrollo de materiales híbridos magnéticos, cuya potencial aplicación se vislumbra principalmente en el área de la ingeniería electrónica o mecatrónica. Con este estudio, se busca establecer una relación cuantitativa entre la estructura de los polímeros estudiados y su correspondiente carga de espacio. Es importante mencionar que para la selección de estos dos materiales poliméricos se consideró tanto su comportamiento dieléctrico, como su comportamiento reológico, a fin de manufacturarlos en forma de película delgada (espesor menor a 100 μm), para aplicaciones dentro del campo de la ingeniería eléctrica, electrónica y mecatrónica.

La síntesis y caracterización de materiales híbridos magnéticos es una tarea multidisciplinaria, que requiere de la contribución científica de varias especialidades, por lo cual, la definición de material híbrido encontrada en la literatura es poco precisa [1, 2]. Para efectos de este trabajo, se establece que los materiales híbridos son el producto de la combinación íntima a nivel molecular de, al menos, una fase orgánica y una fase inorgánica. La sinergia entre ambas fases debe generar una estructura jerarquizada que se traduce en polifuncionalidad.

Para este trabajo, dos matrices poliméricas, PVB y EC, son utilizadas para sintetizar *in-situ* nanopartículas de óxido de hierro (Fe_2O_3), mediante coprecipitación química, obteniendo con esto dos materiales híbridos magnéticos, el PVB- Fe_2O_3 y la EC- Fe_2O_3 . Para la síntesis del primero de ellos, se utilizó un proceso definido y evaluado en un trabajo de investigación anterior [3]; para el segundo se desarrolló un proceso de síntesis tomando como base la metodología para la síntesis del PVB- Fe_2O_3 . Las potenciales aplicaciones que estos materiales híbridos pueden llegar a ofrecer deben ser optimizadas, por lo tanto, resulta indiscutible el interés científico y tecnológico del análisis y estudio del fenómeno de la carga de espacio, debido a la incorporación de nanopartículas de Fe_2O_3 en una matriz polimérica.

La estructura del manuscrito de este trabajo de tesis es como sigue: En el capítulo uno se describe la justificación de la investigación realizada, también se abordan los antecedentes, la hipótesis, (que es producto de la justificación y los antecedentes), y los objetivos de este trabajo; en el capítulo dos se presentan los conceptos fundamentales sobre el comportamiento eléctrico de los materiales poliméricos, incluyendo fenómenos de polarización y mecanismos de conducción eléctrica, así como fundamentos de la carga de espacio; en el capítulo tres se presenta la metodología experimental utilizada, la cual consiste en la manufactura de las películas delgadas de las matrices poliméricas y la síntesis de los materiales híbridos, para después presentar las técnicas de caracterización que permiten estudiar la estructura y morfología de los materiales bajo estudio, mostrándose a detalle la metodología de estudio de la carga de espacio; en el capítulo cuatro se presentan los resultados y discusión de la estructura y morfología de los materiales híbridos sintetizados, lo cual permite establecer relaciones del tipo estructura-propiedades eléctricas; en el capítulo cinco se presentan los resultados y discusión del comportamiento eléctrico de los dos materiales híbridos, haciendo énfasis en el estudio de la carga de espacio, y como ésta se ve afectada por la presencia de nanopartículas de Fe_2O_3 en las

matrices poliméricas PVB y EC; finalmente se dan las conclusiones generales de este trabajo, así como las prospectivas generadas.

1.2 Justificación

Además de las aplicaciones mecánicas tradicionales que los materiales poliméricos pueden ofrecer, debido a su comportamiento reológico, también se encuentran las aplicaciones que se relacionan con sus propiedades eléctricas. Por ejemplo, su utilización como material aislante eléctrico y térmico o como material dieléctrico. En este sentido, los avances científicos y tecnológicos alcanzados en el área de los materiales poliméricos han permitido modificar su estructura de una manera tal, que sus aplicaciones industriales se han extendido a los dominios de los materiales semiconductores, e inclusive a su utilización como materiales conductores. El origen de estas últimas aplicaciones se sustenta en su estructura electrónica. Los átomos que constituyen a los polímeros (C, H, N y O, entre otros), se combinan o interaccionan a través de sus electrones de valencia formando enlaces covalentes, lo que da origen a una estructura macromolecular. Dicha estructura es de naturaleza semicristalina, y en ocasiones de naturaleza “completamente amorfa”. En ambos casos, dado su carácter covalente, los polímeros no presentan electrones “libres” con energía al nivel de la banda de conducción, como en la estructura de los metales. Consecuencia de lo anterior, bajo un campo eléctrico \vec{E} , los portadores de carga eléctrica no pueden manifestarse macroscópicamente como una densidad de corriente eléctrica importante, \vec{j} , típica de metales (conductividad del orden de 10^7 1/ $\Omega \cdot m$).

Los enlaces covalentes que constituyen a los polímeros forman estructuras macromoleculares que, por lo general, son en forma de cadenas con cierto tipo de ramificaciones. En los polímeros naturales, el tamaño de las cadenas no presenta variación. En tanto, en los polímeros sintéticos, el tamaño de dichas cadenas es variable y presenta una distribución estadística, función de su proceso de polimerización. Aunado a lo anterior, la diferencia en “tamaño” de los átomos que

constituyen las cadenas poliméricas, produce que los portadores de carga eléctrica se distribuyan en el espacio con cierta asimetría, obteniendo la presencia de dipolos eléctricos a lo largo de las cadenas. Producto del carácter eléctrico de las cadenas, y del gran número de estados conformacionales que pudiesen adquirir debido a su tamaño, éstas se encuentran enmarañadas formando entrecruzamientos físicos (de baja energía) en su estado amorfo. El número de entrecruzamientos presentes en el polímero define en gran parte a sus propiedades.

En este sentido, el número de entrecruzamientos en el polímero, la presencia de dipolos eléctricos en las cadenas, y su distribución espacial, influyen de manera importante en el comportamiento eléctrico de los polímeros. Además, en la mayoría de los casos, los ingenieros en polímeros recurren a la utilización de aditivos químicos para proteger a la estructura polimérica de los procesos de oxidación y radiación que puede inducir la atmósfera, así como para mejorar sus propiedades organolépticas, lo que contribuye a incrementar la complejidad de su estructura y morfología. El grado de complejidad presente en los materiales poliméricos hace importante el estudio de sus propiedades, así como su potencial de aplicaciones.

En un polímero, libre o no de aditivos químicos y agentes contaminantes, bajo la acción de un determinado campo eléctrico, se induce la formación de nuevos dipolos eléctricos. Los nuevos dipolos, y los ya existentes, se orientan con la dirección del campo aplicado, con una rapidez que depende principalmente de la viscosidad del polímero. Este proceso de orientación dipolar se manifiesta macroscópicamente como una densidad de corriente de polarización, cuya intensidad es función del número de dipolos y de la rapidez con la que se orientan. Debido a la viscoelasticidad del polímero, específicamente a su elasticidad entrópica, cuando se elimina el campo eléctrico aplicado, los dipolos eléctricos tienden a regresar al estado conformacional que tenían antes de aplicar dicho campo. Sin embargo, la viscosidad característica del polímero impide que éstos regresen por completo a su orientación inicial, lo que se traduce en un reacomodo parcial respecto al estado inicial conformacional. Este reacomodo

parcial permite que los polímeros puedan ser utilizados como materiales dieléctricos (almacenan carga eléctrica), función típica de los materiales cerámicos, quienes tradicionalmente la realizan de manera más eficiente.

Las cargas eléctricas que forman parte de la estructura de los materiales poliméricos presentan un carácter “estable”, debido a la movilidad restringida de dichos portadores de carga: electrones, huecos, cationes, aniones, y dipolos eléctricos. Sin embargo, esta estabilidad puede perturbarse de manera importante por la acción de radiaciones electromagnéticas, cambios de temperatura, o la inyección de portadores de carga eléctrica. Bajo este contexto, la utilización de aditivos para el procesamiento de polímeros, además de reforzar las propiedades del polímero (mecánicas y térmicas), también modifica su comportamiento eléctrico, lo que hace prescindible el estudio de esta carga eléctrica “no compensada”, la cual se identifica en la literatura como “carga de espacio”. Dicho de otra manera, además del estudio de las propiedades reológicas en los materiales poliméricos, también es importante el estudio de su comportamiento eléctrico, en específico, de su carga de espacio. Lo anterior implica la optimización de las diversas aplicaciones que surgen hoy en día para los polímeros en las distintas áreas de la ingeniería eléctrica, electrónica y más recientemente, mecatrónica.

La carga de espacio, o carga no compensada, interpretada como una distribución de cargas eléctricas relativamente inmóviles en el interior del material polimérico, se relaciona principalmente con tres fenómenos importantes:

- a) La inyección y transporte de portadores de carga eléctrica desde los electrodos metálicos hacia el material polimérico
- b) La presencia de impurezas y aditivos
- c) La generación de esfuerzos de origen mecánico y térmico.

El principal inconveniente de la carga de espacio en los polímeros [4-7], es el aceleramiento del envejecimiento físico de estos materiales, provocando la disminución de su vida útil [8-10]. En lo que respecta a polímeros utilizados como aislantes eléctricos o dieléctricos, se han identificado los siguientes fenómenos relacionados con la carga de espacio:

- a) El envejecimiento químico
- b) La formación de arborescencias
- c) La disminución de la rigidez dieléctrica.

En base a lo que se ha descrito anteriormente, es cierto que la importancia del estudio de los materiales híbridos magnéticos se sustenta en la combinación de sus propiedades viscoelásticas o reológicas, con las propiedades magnéticas y dieléctricas del óxido de hierro, por tal razón en este trabajo, se complementa dicho estudio con las propiedades magnéticas de los dos materiales híbridos estudiados. Es importante mencionar que se busca dar continuidad a los trabajos focalizados en la síntesis de nuevos materiales híbridos poliméricos a base de nanopartículas de óxido de hierro, siendo el estudio de la carga de espacio el aspecto fundamental para sentar las bases de las aplicaciones de los materiales estudiados. Se plantea puedan ser utilizados principalmente como actuadores o sensores en el desarrollo de dispositivos electrónicos y mecatrónicos.

1.3 Antecedentes

Para el establecimiento de la hipótesis de este trabajo de investigación, se llevó a cabo una revisión de literatura relacionada con la síntesis y caracterización de materiales híbridos, en particular, de materiales híbridos magnéticos con matriz polimérica. Las referencias bibliográficas son escasas o nulas para el estudio de la carga de espacio en este tipo de materiales. En esta sección también se describen brevemente los trabajos de investigación precedentes en particular, de los cuales fueron desarrollados en el Programa Doctoral en Ingeniería de

Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

En la literatura se encuentran diversos trabajos sobre los procesos de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, principalmente para las fases magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [11-17]. En estas referencias bibliográficas se reporta que la aglomeración de nanopartículas es uno de los principales problemas a resolver para la utilización de dichos materiales nanoestructurados. En un material nanoestructurado, el área superficial se incrementa considerablemente, y también lo hace su energía superficial, por lo que las nanopartículas tienden a aglomerarse para disminuir su energía superficial. Por lo tanto, es necesario recurrir a un medio para su estabilización. Una opción viable es la utilización de una matriz polimérica [15, 17, 18].

En el 2009, Garza-Navarro y colaboradores sintetizaron y caracterizaron un material nanoestructurado a base de nanopartículas de ferritas espinela en un templete biopolimérico, el quitosán [19-21]. La ruta de síntesis para este nuevo material compuesto fue mediante coprecipitación en estado “sólido”, a partir de sales precursoras de Fe y Co. Un aspecto importante es que dicho proceso se llevó a cabo en una sola etapa, obteniendo nanopartículas superparamagnéticas, pero con una distribución espacial heterogénea al interior de la matriz polimérica. Como contribución adicional, los autores desarrollaron un nuevo modelo magnético bajo el marco del cálculo fraccional. Para la interpretación de los resultados de las propiedades magnéticas dinámicas del material sintetizado, propusieron un nuevo elemento fraccionario denominado “resistor-inductor” [22, 23], sin abordar la caracterización de las propiedades eléctricas.

En el 2011, Luna-Martínez y colaboradores desarrollaron un método de dos etapas para la síntesis *in-situ* de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de hierro embebidas en una matriz biopolimérica de carboximetilcelulosa, CMC [13, 24, 25]. Obtuvieron como producto final un material híbrido magnético con

potenciales aplicaciones en el campo de la mecatrónica [26, 27]. Sin embargo, estos trabajos se centraron solamente en el diseño y desarrollo del proceso de síntesis en dos etapas, con la finalidad de obtener películas delgadas con una distribución espacial homogénea de las nanopartículas de óxido de hierro al interior de la matriz polimérica.

Puente-Córdova en el 2013 [3], llevó a cabo la síntesis y caracterización reológica de un material híbrido magnético de nanopartículas de óxido de hierro embebidas en una matriz polimérica de polivinil butiral o PVB, que también se estudia en este trabajo de tesis. La síntesis se realizó en dos etapas, lo cual permitió distribuir de manera homogénea las nanopartículas en la matriz polimérica. El material obtenido tiene como característica principal la posibilidad de ser deformado ante la aplicación de un campo magnético. Este comportamiento magnetoreológico es más pronunciado cuando la geometría del material es en forma de película delgada, con un espesor menor a los 50 μm . Los trabajos de tesis antes mencionados y que fueron realizados en la FIME-UANL constituyen la motivación principal para el desarrollo de esta tesis doctoral.

El estudio de la carga de espacio en sistemas poliméricos no es reciente, sin embargo, todavía existen muchas interrogantes que impiden comprender de manera precisa el fenómeno. En 1994, John Lewis propone mejorar las propiedades eléctricas y dieléctricas de materiales poliméricos mediante la incorporación de nanopartículas metálicas o cerámicas [28]. Lewis hace énfasis en la interfaz que se obtiene a la escala nanométrica, a lo que la comunidad científica en este campo llama “nanodieléctricos” [4, 29-31]. Consecuencia de lo anterior, ciertos autores concluyen que la utilización de nanopartículas, por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO y MgO , puede disminuir la carga de espacio y, por ende, mejorar el desempeño de los polímeros como dieléctricos o como aislantes para aplicaciones en alto voltaje [32-34]. En contraparte, hay otros autores que no concluyen de la misma manera [35, 36], siendo esto un tema que presenta aún muchas interrogantes en diversos rubros: el incremento del desempeño

como dieléctrico o como aislante, tipo de partícula a utilizar (de naturaleza orgánica o inorgánica), tamaño característico de la misma (nanométrico o micrométrico), tipo de morfología (esféricas, cúbicas, irregulares), concentración por unidad de volumen.

Respecto al estudio de la carga de espacio en los materiales poliméricos, se encuentran en la literatura diversos trabajos. El polietileno (PE), ha sido uno de los polímeros más estudiados en cuanto a su carga de espacio, debido a que presenta una estructura macromolecular relativamente simple, y se considera importante desde un punto de vista de su producción industrial a gran escala [5, 34, 35, 37, 38]. A manera de ejemplo, Thomas y colaboradores realizaron la medición de la carga de espacio en PE utilizando la técnica experimental identificada como pulso electroacústico, PEA, bajo la aplicación de campos eléctricos de corriente directa (CD) y corriente alterna (CA) [38]. Los resultados obtenidos en este trabajo ponen de manifiesto que la naturaleza oscilante de la corriente alterna influye sobre la carga de espacio, provocando que las cargas eléctricas se almacenen en el PE en función del campo eléctrico aplicado, y cuya dinámica involucra el tiempo. Durante mucho tiempo, gran parte de la comunidad científica no consideraba estos resultados, suponiendo un escenario hipotético para la acción de un campo eléctrico oscilante en un polímero. En un medio ciclo de CA las cargas eléctricas pueden ser inyectadas al polímero, y en el siguiente medio ciclo (de polaridad opuesta), las cargas eléctricas deberían de ser extraídas del polímero, lo cual llevaría a una neutralidad de carga.

En el 2005, dos grupos de investigación en Francia llevaron a cabo de forma sinérgica el estudio del comportamiento dieléctrico del politereftalato de etilenglicol, PET, como material modelo, haciendo énfasis en el fenómeno de carga de espacio [39]. Para ello utilizaron tres técnicas experimentales de caracterización que permiten obtener perfiles unidimensionales de carga de espacio a través del espesor de películas delgadas de PET: TSM (técnica del escalón térmico), PEA y FLIMM (*Focused Laser Intensity Modulation Method*). La

técnica TSM utiliza un estímulo térmico, mientras que la PEA una señal acústica, y la FLIMM un estímulo óptico. Dichos estímulos inducen el desplazamiento de los portadores de carga eléctrica del polímero, lo cual genera una corriente eléctrica proporcional a la carga de espacio. El manejo de las técnicas se utiliza de manera complementaria para un mejor estudio de la carga de espacio. Los resultados indican que la carga de espacio corresponde a fenómenos de polarización e inyección de portadores de carga eléctrica en el volumen del PET. El efecto de la temperatura y el campo eléctrico indica el favorecimiento de la inyección bipolar de electrones y huecos en concentración equiparable.

Mudarra y colaboradores llevaron a cabo el estudio de la relajación de la carga de espacio del polimetilmetacrilato (PMMA), un termoplástico típicamente amorfo, con importantes aplicaciones en el campo de la ingeniería eléctrica [40-42]. Los autores utilizaron la técnica de corrientes de descarga estimuladas térmicamente (TSDC), obteniendo un perfil de la carga de espacio en una dimensión, dicho perfil consiste en la distribución espacial de la carga de espacio en el volumen del polímero estudiado. Se encontró que la carga de espacio depende fuertemente, entre otros factores, de los portadores de carga eléctrica inyectados al polímero, de la naturaleza de las trampas de carga eléctrica presentes en el PMMA, así como de la cinética de la relajación de la carga de espacio, que tiende a ser de primer orden, y en donde la recombinación de portadores de carga eléctrica es el proceso que predomina.

En el 2014, Hoang y colaboradores llevaron a cabo un estudio de la carga de espacio para el polinaftalato de etilenglicol, PEN [43]. El objetivo principal de los autores fue identificar el origen de los fenómenos de polarización por orientación dipolar y los fenómenos de conducción que dan origen a la carga de espacio. Para ello, recurrieron a dos técnicas de caracterización eléctrica: TSDC y PEA, seleccionando diferentes temperaturas de análisis y voltajes de polarización. Los resultados mediante TSDC, muestran un pico de corriente eléctrica a 180°C, temperatura mayor a la temperatura de transición vítrea reportada en la literatura

para el PEN. Dicho pico fue relacionado con la carga de espacio, producto de la orientación de dipolos eléctricos debido al campo aplicado, y a la liberación de carga eléctrica atrapada en el volumen de la muestra. Lo obtenido a través de TSDC fue corroborado con mediciones de perfiles unidimensionales de carga de espacio mediante PEA, concluyendo que ambas técnicas de caracterización son opciones importantes y complementarias para el estudio de la carga de espacio en materiales poliméricos.

Más recientemente, en el 2015, Wu y colaboradores reportan para el polipropileno isotáctico (iPP) la supresión de la carga de espacio, por medio de la generación de cristales β en el material polimérico [44]. En comparación con la nucleación y crecimiento de los micro-cristales α dispersos en el iPP, el crecimiento del cristal β inducido por el dopaje del iPP con DCTH (*N,N'-dicyclohexylterephthalamide*) suprimió efectivamente la acumulación de carga de espacio, con una concentración de ~83% de micro-cristales β . Se atribuye esto a que las trampas profundas (pozos de energía de ~2 eV), producto de la morfología obtenida por la presencia de los cristales β , disminuyeron la movilidad de los portadores de carga eléctrica en el volumen de material.

También existen en la literatura estudios mediante análisis eléctrico dinámico (DEA) para el estudio de la carga de espacio de materiales poliméricos [45-47]. Se establece que, por encima de la temperatura de la transición vítrea, y a bajas frecuencias (10^{-3} - 10^2 Hz), la conductividad iónica contribuye a la generación de carga de espacio. Un modelo físico utilizado para describir la relajación de la carga de espacio es el modelo de Coelho [45, 48]; éste asume que, cuando se aplica un campo eléctrico oscilante de baja amplitud (~2 V), los portadores de carga eléctrica “libres” se desplazan distancias mayores al tamaño de una unidad repetitiva, a través del material hacia el electrodo de signo opuesto, y finalmente, la acumulación de carga eléctrica cerca de los electrodos da como resultado un “macrodipolo”. Debido a que el campo eléctrico se encuentra oscilando, el macrodipolo se ve forzado a oscilar con la frecuencia del campo eléctrico,

manifestándose un proceso de relajación similar a la relajación dipolar, también conocido como polarización de electrodos, el cual es un fenómeno de polarización interfacial. Dado que estas observaciones no son fáciles de obtener en el espectro de la permitividad relativa compleja mediante DEA, se ha propuesto como alternativa, la utilización del módulo eléctrico complejo [45, 49].

El estudio de las propiedades eléctricas y la carga de espacio para el PVB y la EC no es actual, siendo además escasa la literatura. Por ejemplo, en 1979, Jain y colaboradores llevaron a cabo el estudio de las propiedades eléctricas del PVB haciendo uso de la técnica TSDC [50]. Como parte de dicho estudio, ellos observaron dos fenómenos de relajación, el primero a una temperatura de 74°C, y el segundo a 150°C. Atribuyeron el primer fenómeno a la desorientación de dipolos eléctricos, y el segundo, a la liberación de cargas eléctricas atrapadas en el PVB. Otros autores [51-53], llevaron a cabo estudios de las propiedades dieléctricas del PVB, alrededor de la temperatura de transición vítrea (~70°C), a través de la medición de la permitividad dieléctrica compleja. Como conclusión general de dichos trabajos, la relajación principal consiste en un proceso térmicamente activado, donde participan dipolos eléctricos de diversos grupos químicos de las cadenas poliméricas.

En lo que respecta a la EC, en 1998, Khare y colaboradores obtuvieron termogramas de TSDC, los cuales consisten en dos picos, ubicados a 60°C y a 140°C, atribuidos a la desorientación de grupos etoxilo de las unidades glucosídicas y a la difusión de la carga de espacio en los electrodos o debido a su liberación térmica desde trampas energéticas [54]. Además, los autores realizaron mediciones de corriente-voltaje en la EC, interpretando que el mecanismo de Schottky-Richardson domina la conducción eléctrica [54, 55]. En el 2005, Bidault y colaboradores [56], llevaron a cabo mediciones de espectroscopia dieléctrica para la etilcelulosa, la cual presentó tres relajaciones secundarias a temperaturas por debajo de su transición vítrea (~130°C). Los parámetros que describen estos procesos (tiempo de relajación y energía de

activación) y la comparación con otros polisacáridos, les permitieron atribuir las relajaciones a los grupos laterales y a movimientos locales de la cadena principal.

Es importante remarcar que debido a las aplicaciones potenciales que pueden llegar a tener los materiales híbridos magnéticos, por ejemplo, como actuadores o sensores, es reciente el interés por parte de la comunidad científica en tomar en cuenta el efecto de nanopartículas metálicas en materiales poliméricos y su relación con el fenómeno de carga de espacio y, por ende, de sus propiedades eléctricas. Comprender el fenómeno de carga de espacio es una etapa indispensable en la optimización de sus posibles aplicaciones en las diversas áreas de la ingeniería eléctrica, electrónica y mecatrónica. Con revisión de literatura se establecen interrogantes y retos que existen a nivel científico e ingenieril en cuanto a la carga de espacio y su afectación a la vida útil de materiales poliméricos y sus compuestos, utilizados principalmente como aislantes o dieléctricos, dando pie a la hipótesis del trabajo, la cual se presenta en la siguiente sección.

1.4 Hipótesis

La combinación estratégica de una fase inorgánica con una fase orgánica, en la síntesis de materiales híbridos magnéticos, PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃, resulta en una modificación importante del comportamiento eléctrico de las matrices poliméricas estudiadas PVB y EC, donde la carga de espacio afecta a los fenómenos de transporte y de almacenamiento de carga eléctrica.

1.5 Objetivo general

Identificar y determinar la variación de la carga de espacio de dos materiales poliméricos cuando son combinados con nanopartículas magnéticas para la síntesis de materiales híbridos magnéticos.

1.6 Objetivos particulares

- Sintetizar los materiales híbridos magnéticos bajo estudio.
- Caracterizar estructural y morfológicamente los materiales híbridos magnéticos bajo estudio.
- Diseñar e implementar el dispositivo experimental para la medición de la carga de espacio de materiales poliméricos e híbridos magnéticos.
- Realizar mediciones de la carga de espacio en materiales poliméricos e híbridos magnéticos.
- Definir una metodología matemática basada en el concepto del módulo eléctrico complejo para la interpretación de resultados experimentales.

CAPÍTULO 2

COMPORTAMIENTO ELÉCTRICO DE POLÍMEROS

2.1 Introducción

La estructura macromolecular de los polímeros, basada en enlaces covalentes, le confiere una gran diversidad de aplicaciones industriales, adquiriendo preponderadamente el papel de aislantes eléctricos o térmicos en la ingeniería eléctrica, la electrónica y la mecatrónica. Sin embargo, estos también pueden ser utilizados como materiales dieléctricos y, a medida que la comunidad científica logra comprender a mayor detalle la compleja relación existente entre la estructura macromolecular y las correspondientes propiedades, las aplicaciones se extienden en diversas áreas científico-tecnológicas. En general los materiales dieléctricos son buenos aislantes; no obstante, no todos los aislantes son buenos dieléctricos. Como aislantes eléctricos, la principal función de los polímeros es la oposición al flujo de portadores de carga eléctrica entre materiales conductores, y como dieléctricos, su función es almacenar carga eléctrica.

La figura 2.1 muestra un ejemplo de aplicación industrial de dos tipos de polietileno (PE), como aislante eléctrico en cables de alta tensión. Para esta aplicación, el PE ofrece una baja permitividad relativa de 2.3, una elevada resistividad ($\sim 10^{15} \Omega \cdot m$), y una rigidez dieléctrica de 200 kV/mm con CA [57]. Por un lado, el polímero identificado como XLPE es un recubrimiento cuyas cadenas poliméricas han sido sometidas a un proceso de entrecruzamiento químico (curado), el cual refuerza sus propiedades como aislante eléctrico al incrementar el número de enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas. Por otro lado, el polietileno simple, identificado como PE, no es sometido a un proceso de entrecruzamiento, dado que, en esta zona del cable, los requerimientos como aislante eléctrico son menos exigentes.

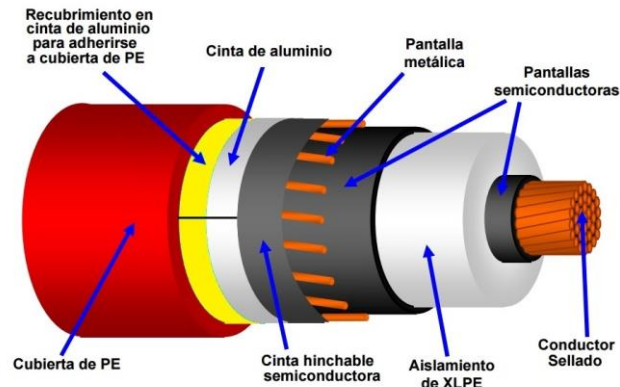


Figura 2.1. Esquema de cable para alta tensión. Se muestran los diversos materiales que forman parte del cable: aislante polimérico (PE -polietileno- y XLPE -polietileno reticulado-), semiconductores y conductores.

El hecho de que un polímero sea utilizado como aislante eléctrico, no significa que no pueda llevar a cabo la función de dieléctrico, a pesar de su baja permitividad, comparada con la permitividad de los materiales cerámicos (por ejemplo, BaTiO_3), materiales cuya estructura les permite ser utilizados como dieléctricos. La estructura de un material polimérico dieléctrico manifiesta el fenómeno de polarización eléctrica, el cual define su capacidad de almacenamiento de carga eléctrica. Este fenómeno será descrito más a detalle en la siguiente sección. La figura 2.2 muestra un capacitor eléctrico a base de material polimérico, utilizado en circuitos eléctricos. En su esquema se aprecia el ensamble de varias capas de películas delgadas de polipropileno, lo que incrementa la capacidad de almacenamiento eléctrico del polímero.

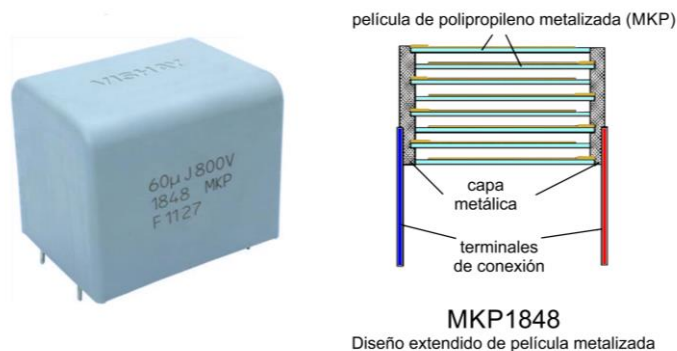


Figura 2.2. Capacitor eléctrico comercial a base de material polimérico.

La evaluación de los polímeros, como aislantes o dieléctricos, se lleva a cabo a través de la medición experimental, y posterior análisis, de las propiedades eléctricas enunciadas a continuación:

- (a) Permitividad dieléctrica relativa, ϵ_r , la cual se asocia a la velocidad de transmisión de una onda electromagnética, en el vacío o a través de un material en particular.
- (b) Resistividad, ρ , que representa la oposición del medio al paso de una corriente eléctrica, y que corresponde al inverso de la conductividad, σ .
- (c) Rigidez dieléctrica, asociada a la resistencia de un material a la formación de arcos eléctricos bajo el efecto de un campo eléctrico o su equivalente en forma de diferencia de potencial.

Un aspecto por resaltar en la estructura de los polímeros es que sus enlaces covalentes constituyen una región localizada del espacio, donde se puede presentar una distribución simétrica o asimétrica de cargas eléctricas positivas y negativas, siempre bajo el principio de mantener neutralidad de las cargas. En consecuencia, los centros geométricos de ambas cargas no necesariamente coinciden, manifestándose como un dipolo eléctrico; para ello la distancia de separación entre las cargas eléctricas será del orden de magnitud aproximado al tamaño atómico que portan las cargas.

En la figura 2.3 se muestra el esquema de un dipolo eléctrico. Ambas cargas eléctricas (positiva +, negativa -) generan un campo eléctrico, representado de manera cualitativa mediante flechas. Si en el esquema de la figura 2.3 se coloca de manera arbitraria un sistema de referencia cartesiano (figura 2.4), entonces se pueden calcular los momentos de primer orden de cada una de las cargas eléctricas con respecto al origen del sistema de referencia, sea $+q\vec{z}_1$ para la carga positiva y $-q\vec{z}_2$ para la carga negativa. Se puede demostrar que la suma de los momentos es constante independientemente de la posición del sistema de referencia. Esto implica que si se coloca dicho sistema de referencia en la carga

positiva o negativa, la dirección de la resultante de los momentos, es un vector \vec{z} , de magnitud constante y cuya dirección va de la carga negativa a la positiva.

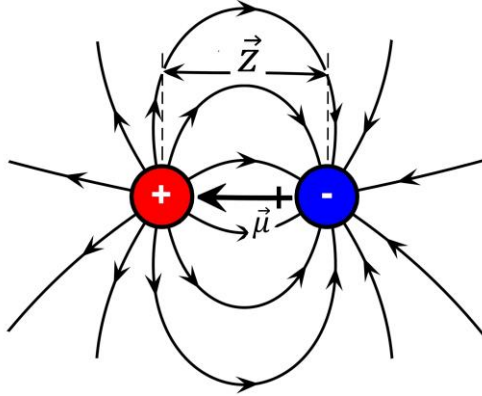


Figura 2.3. Esquema de un dipolo eléctrico. $\vec{\mu}$ es el momento dipolar eléctrico y \vec{z} es la distancia entre las cargas eléctricas (positiva +, negativa -).

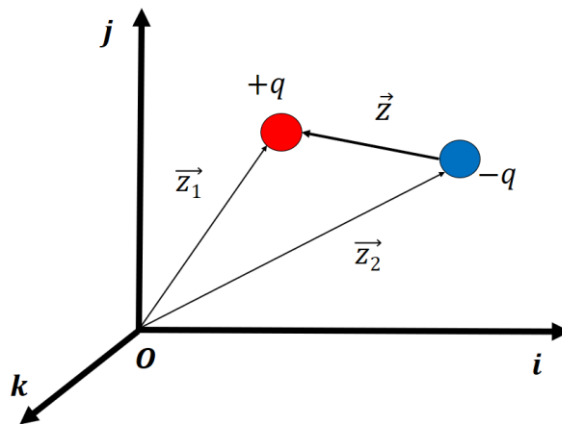


Figura 2.4. Dipolo eléctrico en un sistema de ejes cartesianos (i, j, k) para el cálculo de $\vec{\mu}$. Cargas eléctricas: positiva $+q$ y negativa $-q$.

En base a lo anterior, se establece que la principal característica de un dipolo eléctrico se describe mediante un vector denominado momento dipolar eléctrico, $\vec{\mu}$, y se define como el producto de la carga eléctrica q por el vector \vec{z} , ecuación 2.1.

$$\vec{\mu} = q\vec{z} \quad (2.1)$$

Las unidades para $\vec{\mu}$ son el C·m pero, debido a la magnitud de la carga eléctrica del electrón (1.60217×10^{-19} C), y a la distancia a nivel atómico de unos cuantos Å, para fines prácticos se utiliza la unidad equivalente denominada Debye (D), igual a 3.33564×10^{-30} C·m.

Para estructuras moleculares de más de dos átomos, los átomos constituyentes forman dipolos eléctricos, y la suma vectorial de los momentos dipolares puede ser nula ($\vec{\mu}_T = 0$), o diferente de cero ($\vec{\mu}_T \neq 0$), esquematizado en la figura 2.5.

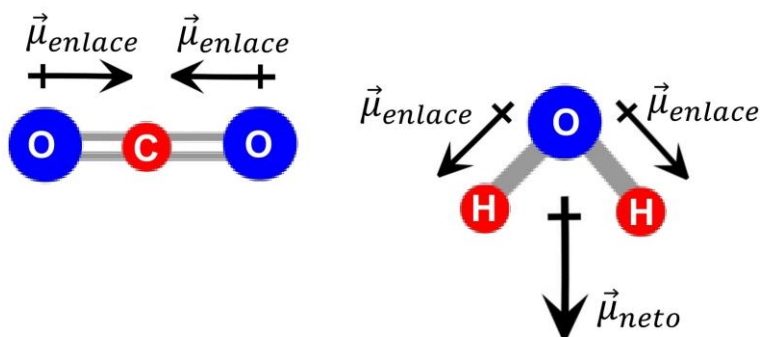


Figura 2.5. Esquema de moléculas que presentan dipolos eléctricos (izquierda, CO_2 sin $\vec{\mu}_{\text{neto}}$; derecha, H_2O con $\vec{\mu}_{\text{neto}}$).

Por ejemplo, para la molécula de CO_2 no hay momento dipolar eléctrico permanente, debido a que la suma vectorial de los momentos dipolares de los componentes de la molécula es nula; en tanto para la molécula de H_2O , la suma vectorial de los momentos dipolares no es nula, por lo que se considera una molécula polar. La distribución espacial asimétrica de los dipolos eléctricos permite que ciertos arreglos atómicos o moleculares manifiesten un momento dipolar neto permanente. Cuando la distribución espacial de los dipolos en la molécula es simétrica, la suma vectorial de los momentos es nula; en caso contrario, la suma vectorial de los momentos es diferente de cero.

A partir del esquema de la figura 2.5, es evidente la posibilidad de representar mediante dipolos eléctricos la distribución espacial de las cargas eléctricas de moléculas muy grandes, del tamaño inclusive de una cadena polimérica, o bien representar mediante dipolos eléctricos segmentos de cadenas poliméricas, o regiones espaciales correspondientes a determinados grupos químicos que constituyen a las cadenas poliméricas [58]. Es importante recordar que un dipolo eléctrico, además de estar asociado al vector momento dipolar eléctrico, está asociado a otro vector que define el campo eléctrico de dicho dipolo. De esta manera, los dipolos eléctricos deben ser considerados portadores de carga eléctrica, de mayor masa y volumen que los electrones y los huecos.

El campo eléctrico, \vec{E} , es un concepto importante para describir los fenómenos eléctricos de los materiales. Desde un punto de vista de la electrostática, \vec{E} es una función vectorial que define la región en el espacio en la que una partícula portadora de carga eléctrica puede experimentar una fuerza eléctrica \vec{F}_e sobre su medio circundante. La magnitud de \vec{E} es función de la magnitud y sentido (positivo o negativo) de la carga eléctrica Q que lo produce, y su dirección es función de un vector de posición \vec{r} que define el espacio alrededor de la partícula portadora de carga eléctrica. La fuerza \vec{F}_e que experimenta una carga de prueba q debido a la presencia de \vec{E} , se define mediante la siguiente ecuación:

$$\vec{F}_e = q\vec{E} \quad (2.2)$$

A partir de la ecuación 2.2, y considerando que \vec{F}_e se define mediante la ley de Coulomb, para una carga eléctrica fuente $+Q$ se produce un campo eléctrico \vec{E} en el “espacio vacío”, el cual se define mediante la ecuación 2.3, donde k_e es la constante de Coulomb para el vacío ($8.98755 \times 10^9 \text{ N}^2 \cdot \text{m}^2 / \text{C}^2$), y \vec{r} es el vector que define la posición de q con respecto a Q , por lo que $\hat{r} = \vec{r} / |\vec{r}|$ es un vector unitario con dirección de Q a q .

$$\vec{E} = k_e \frac{Q}{|\vec{r}|^2} \hat{r} \quad (2.3)$$

Dependiendo de la naturaleza de la carga fuente, el campo eléctrico puede estar dirigido hacia afuera (carga positiva, $+Q$), o hacia adentro (carga negativa, $-Q$). Para el caso de un dipolo eléctrico, el campo eléctrico que genera puede ser calculado a partir de la ecuación 2.4, cuyas variables ya han sido definidas.

$$\vec{E} = k_e \left[\frac{3(\vec{\mu} \cdot \vec{r})}{|\vec{r}|^5} \vec{r} - \frac{\vec{\mu}}{|\vec{r}|^3} \right] \quad (2.4)$$

Considerando que los portadores de carga eléctrica en la estructura de un material polimérico (por ejemplo, un dipolo eléctrico) tienen restringida su movilidad bajo la acción de un campo eléctrico externo, resulta importante definir la diferencia de potencial eléctrico (ecuación 2.5), el cual es el trabajo que se realiza al mover una carga eléctrica de un punto a otro, bajo la influencia de un campo eléctrico. A esta diferencia de potencial entre dos puntos, también se le conoce como voltaje (V).

$$V = - \int \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (2.5)$$

De la ecuación 2.5 se deduce la relación entre \vec{E} y la diferencia de potencial (voltaje V). Esta relación establece que \vec{E} es equivalente al gradiente del voltaje, el cual denota la máxima razón espacial de cambio del voltaje, y proporciona además la dirección en la que este máximo ocurre. Esto se representa matemáticamente en coordenadas cartesianas, mediante la ecuación 2.6. Cabe recordar que al aplicar el operador gradiente en un escalar se produce un vector, como ocurre en este caso con V (escalar) y \vec{E} (vector). Los vectores \hat{i} , \hat{j} y \hat{k} son vectores unitarios asociados con las direcciones de los ejes coordenados cartesianos x, y, z .

$$\vec{E} = -grad V = -\left(\frac{\partial V}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial V}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial V}{\partial z}\hat{k}\right) \quad (2.6)$$

Los conceptos de campo eléctrico y de diferencia de potencial, o voltaje, constituyen los fundamentos teóricos del comportamiento eléctrico de los materiales. Sin embargo, Michael Faraday en 1831, sin apoyarse en estos conceptos, mostró de manera experimental la relación existente entre la electricidad y el magnetismo. Fue hasta los tiempos de James Clerk Maxwell (1865), apoyado en los conceptos de campo eléctrico y de campo magnético, que consideró la unificación de dichos campos en un solo concepto: el campo electromagnético. Estableció un formalismo matemático que describe el comportamiento electromagnético de los materiales, el cual se resume en un condensado de cuatro ecuaciones. Las cuatro ecuaciones de Maxwell se presentan en la tabla 2.1, reuniendo los resultados experimentales del comportamiento eléctrico de materiales conductores; resultados obtenidos previamente por Coulomb, Gauss, Ampere, Faraday, entre otros.

Tabla 2.1. Ecuaciones de Maxwell.

Ecuación	Forma diferencial	Forma integral
Ley de Faraday	$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$	$\oint \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\int_S \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \cdot d\vec{S}$
Ley de Ampere	$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$	$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = I + \int_{S'} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \cdot d\vec{S}$
Ley de Gauss para \vec{E}	$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_e$	$\oint_S \vec{D} \cdot d\vec{S} = \int_{vol} \rho_e dv$
Ley de Gauss para \vec{B}	$\nabla \cdot \vec{B} = 0$	$\oint_S \vec{B} \cdot d\vec{S} = 0$

En las ecuaciones de la tabla 2.1, los vectores \vec{E} , \vec{H} , \vec{D} , \vec{B} , \vec{J} representan el campo eléctrico, el campo magnético, la densidad de flujo eléctrico (desplazamiento eléctrico o inducción eléctrica), la densidad de flujo magnético (inducción

magnética) y la densidad de corriente, respectivamente; el escalar ρ_e denota la densidad de carga eléctrica.

De acuerdo con las ecuaciones que se establecen en la tabla 2.1, la ley de Faraday se relaciona con el fenómeno de inducción electromagnética, donde, en un circuito eléctrico, un campo magnético variable en el tiempo induce una fuerza electromotriz, la cual es igual al valor negativo de la derivada temporal del flujo magnético. La ley de Ampere establece la relación entre un campo magnético estático y una corriente eléctrica constante: la circulación en un campo magnético a lo largo de una curva cerrada es igual a la densidad de corriente sobre la superficie encerrada en dicha curva. La ley de Gauss para el campo eléctrico explica la relación entre el flujo del campo eléctrico y la densidad de carga eléctrica en una superficie cerrada. La ley de Gauss para el campo magnético, indica que las líneas de los campos magnéticos deben ser cerradas. En otras palabras, se dice que, sobre una superficie cerrada, no se podrá encerrar una fuente o sumidero de campo magnético. Por lo tanto, no sale ni entra flujo magnético: el campo magnético no diverge, no sale de la superficie, es decir, su divergencia es cero.

Para una mejor comprensión y uso de las ecuaciones de Maxwell, es importante definir los vectores \vec{D} y \vec{B} , descritos por las ecuaciones 2.7 y 2.8, respectivamente. Estas ecuaciones establecen la relación de las variables macroscópicas \vec{E} y \vec{H} con las propiedades electromagnéticas de los materiales, la permitividad eléctrica ϵ_e y la permeabilidad magnética μ_m , por lo que las ecuaciones 2.7 y 2.8 sirven de enlace entre las ecuaciones de Maxwell y las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales bajo estudio.

$$\vec{D} = \epsilon_e \vec{E} \quad (2.7)$$

$$\vec{B} = \mu_m \vec{H} \quad (2.8)$$

A continuación, tomando en cuenta los conceptos antes mencionados, se describen los principales fenómenos electromagnéticos, necesarios para comprender el comportamiento eléctrico de los materiales poliméricos.

2.2 Polarización eléctrica en polímeros

El carácter covalente de la estructura y morfología de los materiales poliméricos limita la movilidad de los portadores de carga eléctrica, pero no la impide por completo. Bajo la acción de un campo eléctrico externo, \vec{E} , la posición de dichos portadores de carga puede redistribuirse. Como consecuencia, se generan nuevos dipolos eléctricos, y los dipolos ya existentes, se orientan para equilibrar \vec{E} . En general, todos los materiales presentan el fenómeno de polarización eléctrica, siendo su mecanismo función de su estructura. En los materiales conductores, por ejemplo, la movilidad de los portadores de carga eléctrica (electrones) es muy grande respecto a la movilidad de los portadores de carga eléctrica (dipolos eléctricos) de los materiales dieléctricos, como los polímeros.

En la figura 2.6, se presenta un esquema de la polarización en un material conductor, y un material dieléctrico, ambas bajo la acción de un campo eléctrico \vec{E}_a . En los materiales conductores (figura 2.6a), la movilidad electrónica permite su distribución en los límites de la superficie cerrada que constituye al material, obteniendo un campo eléctrico interno o local \vec{E}_l en equilibrio con \vec{E}_a . En materiales dieléctricos, la movilidad restringida de sus dipolos provoca su reorientación, lo que genera un campo eléctrico interno localizado, \vec{E}_l . La figura 2.6b muestra un esquema cualitativo de la relación entre el campo eléctrico de un dipolo, \vec{E}_{dip} , el campo eléctrico interno \vec{E}_l , y el campo eléctrico externo, \vec{E}_a .

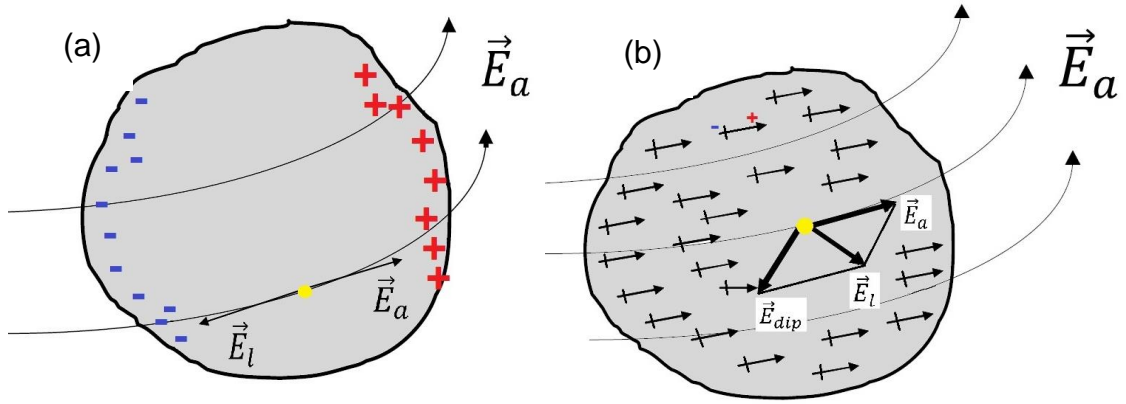


Figura 2.6. Fenómeno de polarización, a) en un material conductor y b) en un material dieléctrico. \vec{E}_{dip} , campo eléctrico de un dipolo; \vec{E}_l campo eléctrico interno o local; \vec{E}_a campo eléctrico externo.

Independientemente de su mecanismo, la polarización se representa a través de un vector \vec{P} , el cual se calcula mediante el valor medio de los momentos dipolares eléctricos $\langle \vec{\mu} \rangle$, permanentes o inducidos por un campo eléctrico externo, por unidad de volumen (V):

$$\vec{P} = \frac{\langle \vec{\mu} \rangle}{V} \quad (2.9)$$

Como resultado de su fenómeno de polarización, los polímeros pueden llevar a cabo la función de material dieléctrico, para lo cual es recomendable manufacturarlo en forma de película delgada (espesor menor a 100 μm). Al colocar dicha película entre dos placas paralelas metálicas que llevan a cabo la función de electrodos, definen el campo eléctrico externo. El vector de desplazamiento eléctrico resultante, \vec{D} , se manifiesta como la variación de carga inducida en dichas placas, y queda definido mediante la siguiente expresión:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = (\epsilon_0 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_e \vec{E} \quad (2.10)$$

Donde $\varepsilon_0=8.85418 \times 10^{-12}$ F/m es la permitividad dieléctrica del vacío, χ_e es la susceptibilidad eléctrica (polarización por unidad de campo eléctrico), ε_e es la permitividad del material (capacidad de almacenamiento de carga eléctrica) y \vec{P} el vector polarización. El término $\varepsilon_0 \vec{E}$ enfatiza que el desplazamiento eléctrico existe aún en el vacío; en tanto, el vector \vec{P} se asocia a la contribución de la polarización del material dieléctrico en cuestión. Esta relación se cumple cuando el material es lineal, isotrópico y homogéneo. Si el dieléctrico no es lineal, ε_e puede depender del campo aplicado; si no es isotrópico, ε_e puede depender de alguna dirección del espacio, y si no cuenta con las mismas propiedades y composición química en todos sus puntos, no se puede considerar homogéneo.

En base a lo anterior, se establece que el fenómeno de polarización eléctrica en los materiales poliméricos se asocia cuantitativamente al desplazamiento de carga eléctrica, dando origen principalmente a entes dipolares, permanentes o inducidas, como nubes electrónicas de átomos, átomos ionizados, moléculas, macromoléculas, o la interfaz entre materiales heterogéneos. En general se pueden producir cuatro tipos de polarización eléctrica [59]:

- Polarización electrónica,
- Polarización atómica,
- Polarización de orientación y
- Polarización por carga de espacio.

En la siguiente sección se describen cada uno de estos fenómenos eléctricos, con la finalidad de utilizarlos como base para la interpretación de resultados.

2.2.1 Polarización electrónica

Bajo la acción de un campo eléctrico elevado ($\sim 10^{11}$ V/m), la nube electrónica de un átomo puede distorsionarse respecto al núcleo, originándose así un dipolo eléctrico inducido (figura 2.7).

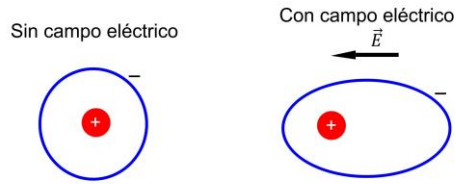


Figura 2.7. Esquema de la polarización electrónica de un átomo.

Considerando la dualidad onda-partícula del electrón, la polarización electrónica \vec{P}_e , se observa típicamente en el rango de frecuencias ópticas ($\sim 10^{15}$ Hz) y su descripción se resume en la ecuación 2.11:

$$\vec{P}_e = N\alpha_e \vec{E}_l \quad (2.11)$$

Donde N representa el número de átomos por unidad de volumen, α_e representa la polarizabilidad electrónica (facilidad de polarizar una especie eléctrica), y \vec{E}_l es el campo eléctrico local, el cual con fines prácticos se considera igual en magnitud al campo eléctrico externo (se ignoran interacciones entre portadores de carga).

2.2.2 Polarización atómica

La polarización atómica también es conocida como polarización iónica. Si una molécula formada por un átomo con carga positiva y un átomo con carga negativa, se somete a un campo eléctrico, el desplazamiento de uno de los átomos con respecto al otro se traduce en un momento dipolar inducido, siendo esto la polarización atómica \vec{P}_a .



Figura 2.8. Esquema de la polarización atómica.

Dado que los átomos poseen mayor masa que los electrones, la polarización atómica se da a frecuencias menores a las correspondientes a la polarización electrónica ($\sim 10^{12}$ a 10^{13} Hz), intervalo de frecuencia del espectro del infrarrojo. La relación entre polarización atómica y el número de átomos que participan por unidad de volumen es:

$$\vec{P}_a = N\alpha_a\vec{E}_l \quad (2.12)$$

Donde la polarizabilidad atómica α_a depende de la masa de los átomos (iones) y de la carga eléctrica de cada uno de ellos.

2.2.3 Polarización por orientación dipolar

El mecanismo de polarización por orientación dipolar se presenta en aquellos materiales donde moléculas o grupos químicos presentan momento dipolar permanente. Bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, los dipolos eléctricos permanentes tienden a orientarse en la dirección de dicho campo. En la figura 2.9 se ilustran los dipolos eléctricos permanentes de un segmento de cadena polimérica (por ejemplo, grupos químicos hidroxilo en el polivinil alcohol), y su orientación bajo la presencia de un campo eléctrico externo. El desplazamiento global de los dipolos está restringido, ya que se encuentran “anclados” o ligados a la cadena polimérica.

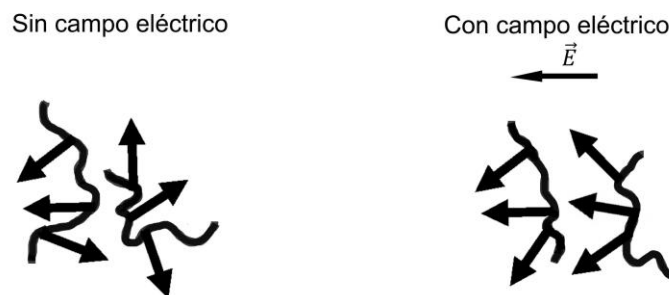


Figura 2.9. Esquema de la polarización por orientación dipolar.

El tiempo que tardan en orientarse los dipolos eléctricos, llamado tiempo de relajación, es un parámetro importante para la caracterización del comportamiento eléctrico. Este tiempo, depende de la masa y el volumen del dipolo eléctrico en cuestión, así como del volumen libre y la fricción interna entre las cadenas poliméricas (fuerzas inter e intramoleculares que se manifiestan, como la viscosidad). La frecuencia correspondiente al tiempo de relajación se encuentra en el rango de audiodfrecuencias, radiofrecuencias y microondas ($\sim 10^2$ a 10^9 Hz) [58, 59]. La polarización por orientación \vec{P}_d presenta una fuerte dependencia con la frecuencia y la temperatura. Peter Debye [60] propuso la siguiente expresión matemática, tomando de base los trabajos realizados por Langevin, para describir un proceso de polarización por orientación:

$$\vec{P}_d = N\alpha_d\vec{E}_l \quad (2.13)$$

Con $\alpha_d = |\vec{\mu}|^2/3k_B T$, donde $|\vec{\mu}|$ es la magnitud del momento dipolar permanente de una molécula, k_B la constante de Boltzmann (1.38064×10^{-23} J/K), T la temperatura absoluta en K, y N el número de entes dipolares.

2.2.4 Polarización por carga de espacio

La polarización por carga de espacio, \vec{P}_{sc} , también denominada polarización interfacial o polarización Maxwell-Wagner-Sillars [59, 61], se presenta en materiales homogéneos y heterogéneos, por ejemplo, materiales compuestos, polímeros semicristalinos o copolímeros, entre otros. Este mecanismo de polarización eléctrica se origina principalmente por la acumulación de cargas eléctricas, y se favorece en la interfaz que se forma entre las fases constitutivas de un material heterogéneo, las cuales típicamente presentan diferentes valores de permitividad dieléctrica y conductividad.

Se ha demostrado que, en polímeros semicristalinos bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, la mezcla íntima de fases amorfas y cristalinas puede

dar origen a carga de espacio [62, 63], principalmente a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea. A estas temperaturas, el fenómeno de carga de espacio puede traslaparse con el fenómeno de conducción iónica, provocando que la medición experimental de ambos fenómenos no pueda efectuarse de manera precisa. Estudios realizados mediante análisis eléctrico dinámico (DEA) revelan que las curvas de la parte real, ε'_r , y la parte imaginaria, ε''_r , de la permitividad dieléctrica relativa compleja, $\varepsilon_r^* = \varepsilon'_r - j\varepsilon''_r$, no muestran de forma clara la deconvolución de ambos fenómenos. Este traslape se debe, entre otras cosas, a la energía térmica requerida para activar ambos mecanismos, la cual resulta cercana, ocasionando que se manifiesten en el mismo intervalo de temperatura y/o frecuencia. La figura 2.10 muestra, cualitativamente, cómo una distribución espacial equilibrada de cargas eléctricas se altera por la acción de un campo eléctrico externo, generando una distribución heterogénea de portadores de carga eléctrica.

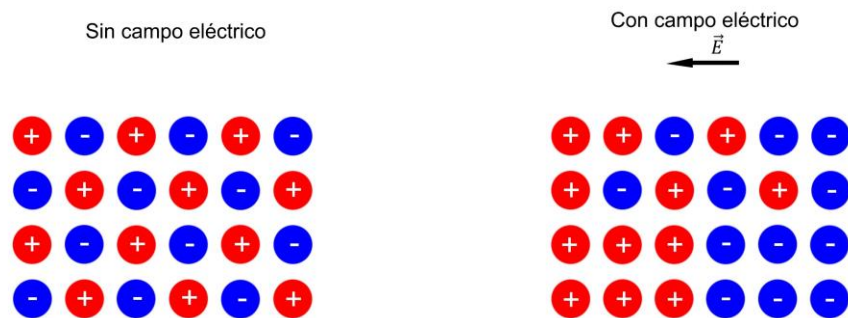


Figura 2.10. Esquema de la polarización por carga de espacio.

El análisis eléctrico dinámico es una técnica de gran utilidad para el estudio del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos. Con esta técnica se obtiene la permitividad dieléctrica relativa, expresada como un número complejo, donde la parte real se asocia a un almacenamiento de carga eléctrica, y la parte imaginaria a la disipación de carga eléctrica. Los detalles de esta técnica se describen en una sección posterior de este manuscrito de tesis.

La figura 2.11 muestra un esquema de las curvas típicas de la parte real y de la parte imaginaria de la permitividad. En ella se identifican los cuatro mecanismos de polarización anteriormente descritos: electrónica, atómica, orientación dipolar y carga de espacio.

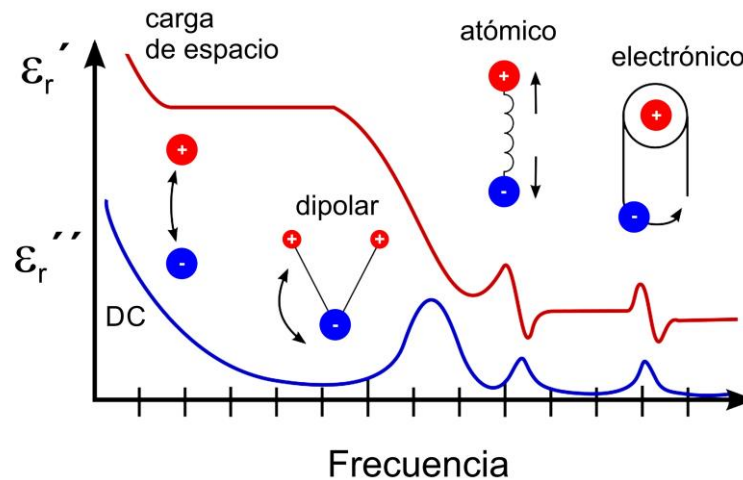


Figura 2.11. Esquema de los diferentes tipos de polarización eléctrica, en función de la frecuencia. ϵ_r' parte real y ϵ_r'' parte imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa compleja. DC la conductividad en corriente directa ($f=0$).

Los procesos de la polarización electrónica y atómica se asocian con fenómenos de resonancia eléctrica, mientras que la polarización por orientación dipolar y la carga de espacio se relacionan con fenómenos de relajación eléctrica, [64, 65]. Un fenómeno de resonancia se asocia a la máxima absorción de energía cuando la frecuencia de excitación coincide con la frecuencia natural del sistema. En tanto, un fenómeno de relajación eléctrica involucra la tendencia del sistema en estudio hacia el equilibrio termodinámico, cuando una de sus variables internas ha sido modificada.

Como se mencionó anteriormente, la parte real de la permitividad compleja, ϵ_r' , está asociada al almacenamiento de carga eléctrica. Se observa en la figura 2.11 que su valor tiende a disminuir conforme aumenta la frecuencia, a pesar de los

picos en la polarización atómica y electrónica. Esto es debido al tiempo necesario para cada fenómeno de polarización, el cual contribuye al valor total de la misma:

$$\vec{P}_T = \vec{P}_{sc} + \vec{P}_d + \vec{P}_a + \vec{P}_e \quad (2.14)$$

En los procesos de relajación dipolar se obtienen picos “anchos” en la parte imaginaria de la permitividad compleja ε_r'' , los cuales se relacionan con una distribución estadística de tiempos de relajación lo que, para materiales poliméricos, se vincula a los pesos moleculares. En el caso de los fenómenos de resonancia, los picos son menos pronunciados, y se deben a transiciones electrónicas o atómicas (iónicas) entre niveles discretos de energía. Para interpretar de manera más precisa las curvas de ε_r' y de ε_r'' , es importante tomar en consideración que, independientemente de cuál sea el fenómeno de polarización en el sistema bajo estudio, en todos los casos se llevan a cabo movimientos de portadores de carga eléctrica en una dirección definida, lo cual se manifiesta macroscópicamente como una densidad de corriente eléctrica. Por lo tanto, la forma de una curva experimental corriente vs tiempo está influenciada por los mecanismos de polarización en el material polimérico.

En la siguiente sección se describen los mecanismos de conducción eléctrica que se pueden presentar en los materiales poliméricos, cuya importancia reside en identificar el mecanismo predominante. Esto equivale a identificar cuáles y cuántos son los portadores de carga eléctrica que se están moviendo en una sola dirección y se manifiestan como densidad de corriente.

2.3 Mecanismos de conducción eléctrica

En los materiales poliméricos, la restringida movilidad de sus portadores de carga eléctrica se manifiesta a través de pequeñas corrientes eléctricas de un orden de magnitud de algunos pico-amperes (pA). Bajo este contexto, se puede describir de manera aproximada la capacidad de conducción eléctrica (conductividad) de

un aislante eléctrico, empleando la teoría de bandas energéticas, para lo cual es necesario considerar al polímero como un semiconductor con energía de banda prohibida (E_g) superior a los 5 eV ($1 \text{ eV} = 1.60217 \times 10^{-19} \text{ J}$). Es importante resaltar que, para describir los mecanismos de conducción de estos materiales, se debe tomar en cuenta su estructura, su morfología y la densidad de atrapamiento de la muestra (número de trampas de portadores de carga eléctrica por unidad de volumen). Valores típicos para densidad de atrapamiento en materiales poliméricos son del orden de 10^{15} a 10^{21} cm^{-3} [66].

La física del estado sólido define valores teóricos de conductividad extremadamente pequeños, incluyendo la presencia de impurezas, del orden de $10^{-35} \text{ 1/}\Omega\cdot\text{m}$ a 300 K para materiales modelo, como el NaCl. Sin embargo, mediciones obtenidas para materiales poliméricos revelan una conductividad del orden de $10^{-22} \text{ 1/}\Omega\cdot\text{m}$ [57, 64, 67]. La discrepancia entre estos resultados teóricos y experimentales sugiere la existencia de fenómenos eléctricos que aumentan el número de portadores de carga “libres” o, favorecen el fenómeno de conducción eléctrica. Como consecuencia, diversos autores han propuesto ajustes o modificaciones a la teoría de bandas energéticas [68-70]. De acuerdo con esta teoría, en una red cristalina de un material aislante o semiconductor, el campo eléctrico producido por los electrones de los átomos vecinos modifica los niveles energéticos de los electrones que constituyen los alrededores. De esta forma, el cristal se transforma en un sistema electrónico que obedece al principio de exclusión de Pauli (dos electrones en el mismo estado energético no pueden coexistir), produciendo niveles discretos de energía de magnitudes muy próximas, pero distintas, dando origen a bandas de energía. Dependiendo de la distancia interatómica y del número de electrones de enlace, entre otros factores, pueden formarse distintos conjuntos de bandas que pueden estar llenas, vacías o con separaciones entre dichas bandas por zonas prohibidas, formándose así la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida. Esta teoría de bandas debe ser modificada para la interpretación de resultados experimentales del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos.

- Las fronteras entre la banda de valencia, la banda prohibida y la banda de conducción no están perfectamente definidas en un nivel de energía dado (figura 2.12). Para los materiales poliméricos se encuentran reportes en la literatura de “estados energéticos” correspondientes a zonas dentro de una banda prohibida. Estos estados, ocupados o vacíos por portadores de carga eléctrica (electrones o huecos) según su nivel energético respecto al de Fermi, se identifican como “estados localizados”, porque son energéticamente distintos de sus vecinos más cercanos. A estos estados también se les conoce con el nombre de estados de Anderson, en honor a P. W. Anderson, siendo el primero en sugerir la localización de electrones en un potencial no periódico como el de los polímeros [69].

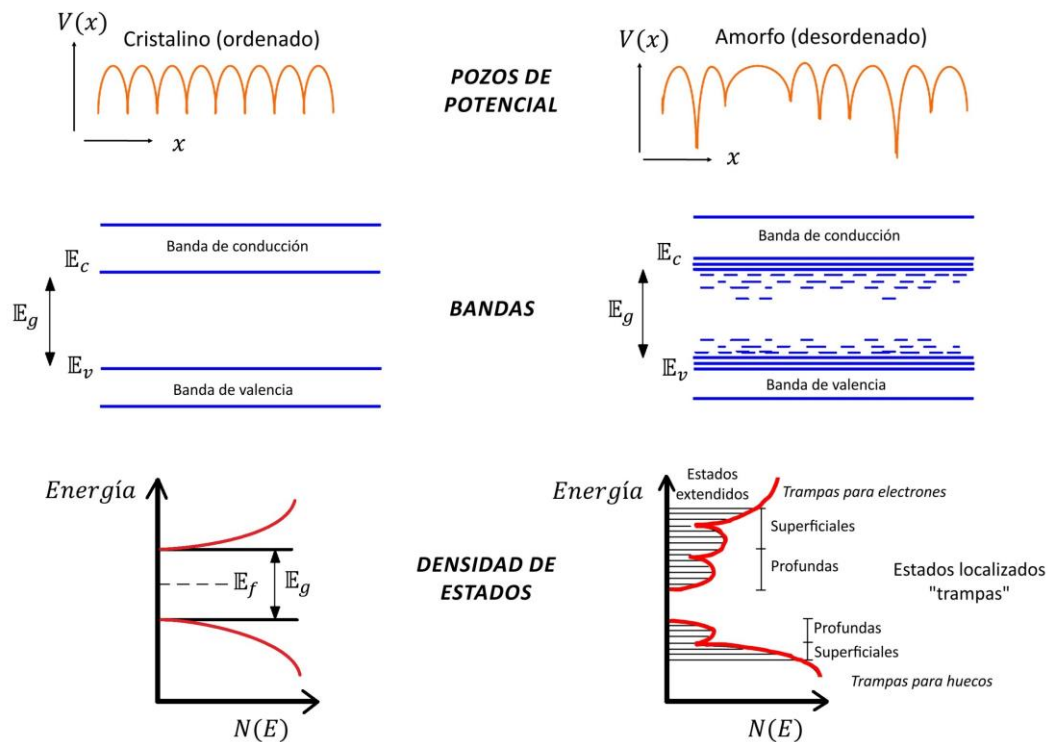


Figura 2.12. Esquema de los niveles de atrapamiento en materiales poliméricos.

- Los estados localizados se conocen con el nombre de “trampas”, puesto que corresponden a pozos de potencial (pozos de energía), cuya naturaleza puede ser química (debida a impurezas, aditivos, radicales libres o defectos en las cadenas poliméricas producto del proceso de polimerización) o física (de orden topológico, asociado al acomodo espacial aleatorio de los átomos constituyentes de las cadenas poliméricas). En la figura 2.12 se esquematizan los pozos de potencial $V(x)$ para un sistema cristalino (potencial periódico) y uno amorfo (potencial no periódico), y su efecto sobre las bandas energéticas (aparece una distribución de estados localizados). La densidad de estados $N(E)$, representa el número de estados electrónicos posibles por unidad de volumen y por unidad de energía.
- La movilidad de los portadores de carga eléctrica que eventualmente ocupan los estados localizados será cada vez menor al aproximarse a un estado correspondiente a la mitad de la banda de conducción. La energía asociada al atrapamiento o liberación de portadores de carga eléctrica depende no solamente de la temperatura y del campo eléctrico aplicado a la muestra, sino de la profundidad energética de las trampas respecto al nivel de Fermi. Existen trampas superficiales de 0.1-0.5 eV, las cuales se identifican como de naturaleza física. Las trampas profundas, típicamente mayores a 1 eV, son de naturaleza química.

Para la interpretación adecuada de los mecanismos de conducción en materiales poliméricos, se debe tomar en cuenta el tipo o tipos de portadores de carga eléctrica: electrones, iones, huecos, dipolos eléctricos y carga de espacio. Cuando los portadores de carga eléctrica son electrones (los cuales pueden ser inyectados al polímero), se modela el transporte de dichas cargas como un flujo de partículas con masa y carga eléctrica. Este flujo es controlado por fenómenos de interfaz y volumen, esquematizados en la figura 2.13.

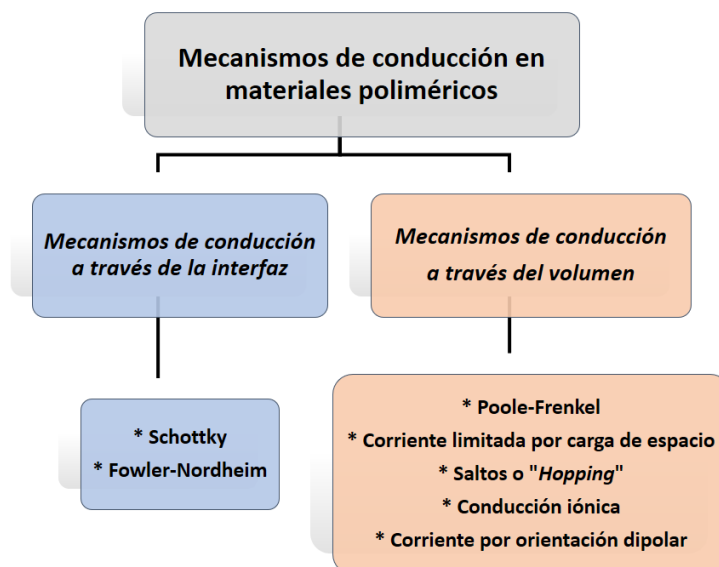


Figura 2.13. Esquema de mecanismos de conducción en materiales poliméricos.

En un polímero en forma de película delgada (espesor menor a 100 μm), colocado entre dos electrodos metálicos planos paralelos y bajo el efecto de un campo eléctrico elevado ($\approx 10^7$ - 10^9 V/m), los portadores de carga de uno de los electrodos pueden ser inyectados al polímero y moverse hacia el otro electrodo, lo cual se engloba en varios mecanismos de conducción que no dependen solamente del campo eléctrico aplicado, sino de otros factores (temperatura, naturaleza del polímero y tipo de electrodo) [71]. Adicionalmente la interfaz electrodo-polímero juega un rol importante en el fenómeno de conducción eléctrica, dando origen a otros fenómenos: reacciones electroquímicas, ionización, corrientes parásitas, entre otros.

La barrera energética o barrera de potencial existente entre el electrodo metálico y el polímero se debe superar para que los electrones libres de los electrodos puedan ser inyectados al polímero. Dicha barrera se calcula a partir de la diferencia de energía entre la energía asociada a la banda de valencia del polímero, y la asociada al nivel de Fermi del electrodo (metal). Un electrón de valencia del electrodo puede pasar al material polimérico a través de la interfaz metal-polímero, si adquiere un nivel energético denominado trabajo de salida.

Este trabajo de salida toma diferentes valores, dependiendo del escenario o medio circundante de la interfaz electrodo-polímero, y esquematizado de una manera cualitativa en la figura 2.14.

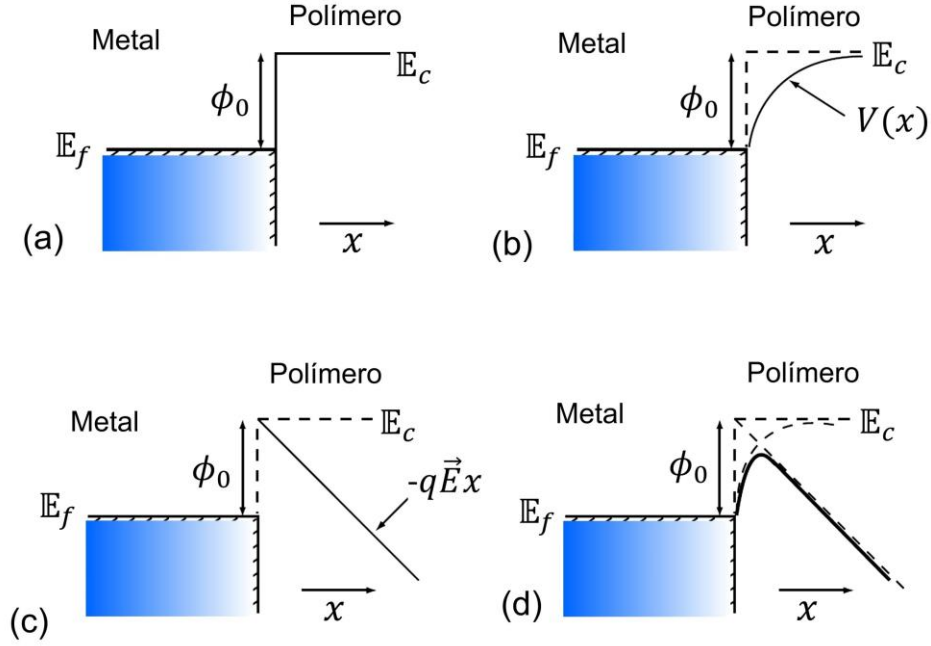


Figura 2.14. Barrera de potencial ϕ_0 de la interfaz metal-polímero. (a) Diagrama de bandas de energía, (b) potencial $V(x)$ de la fuerza imagen del electrón, (c) barrera de potencial triangular $-q\vec{E}x$, y (d) nueva barrera de potencial ϕ . E_c , fondo de la banda de conducción; E_f , nivel de Fermi.

La figura 2.14a muestra el diagrama de bandas de energía del electrodo y el polímero, sin la aplicación de un campo eléctrico externo. La figura 2.14b muestra el mismo diagrama, bajo la acción de un campo eléctrico externo, el cual genera al interior del polímero un potencial $V(x)$ producto de la fuerza imagen del electrón, y que se define mediante la ecuación 2.15, siendo x la distancia que debe recorrer el electrón a lo largo del espesor del polímero.

$$V(x) = \frac{-q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} \quad (2.15)$$

En la figura 2.14c, se presenta una barrera de potencial triangular, asociada a la energía potencial del electrón ($-qEx$). El campo eléctrico externo produce una reducción de la barrera de potencial entre el electrodo y el polímero, ϕ_0 . Este fenómeno se esquematiza en la figura 2.14d, y es el resultado de la superposición de los efectos de las figuras 2.14b y 2.14c.

Estas modificaciones de la barrera energética constituyen parte de los mecanismos de conducción eléctrica controlados por la interfaz electrodo-polímero, y son identificados en la literatura como mecanismo Schottky y mecanismo Fowler-Nordheim. Estos modelos fueron inicialmente desarrollados para describir la inyección de electrones de un metal hacia el vacío, en cuyo caso la barrera de potencial es igual a la función de trabajo del metal ($\phi_m = E_c - E_f$), la cual representa la energía mínima necesaria para “arrancar” o extraer un electrón de un metal, a un punto inmediatamente fuera de la superficie de dicho metal (vacío). Para los materiales poliméricos, la barrera de potencial se define a través de la relación $\phi_0 = \phi_m - \chi$, donde χ representa la afinidad electrónica del polímero (la diferencia de energía entre el fondo de la banda de conducción y el nivel de vacío). En los siguientes párrafos, se describen los mecanismos antes mencionados.

2.3.1 Mecanismo de Schottky

En el mecanismo Schottky, conocido como efecto termo-electrónico, se considera que la barrera de potencial es de una magnitud tal que los electrones con una energía suficiente podrán superarla, y donde la fuente de esta energía requerida está asociada a un incremento de temperatura. Por otra parte, también es importante el abatimiento de la barrera de potencial, el cual está asociado a una fuerza imagen (carga imagen), debida a un campo electrostático creado por el electrón que ha salido del electrodo (metal), y por la carga inducida de signo opuesto al electrón en el electrodo. Dicha atracción produce un cambio gradual de la barrera de potencial del campo eléctrico aplicado debido a la energía

potencial del electrón. En el anexo B se describe el efecto que tiene esta fuerza imagen sobre la barrera de potencial (figura 2.15).

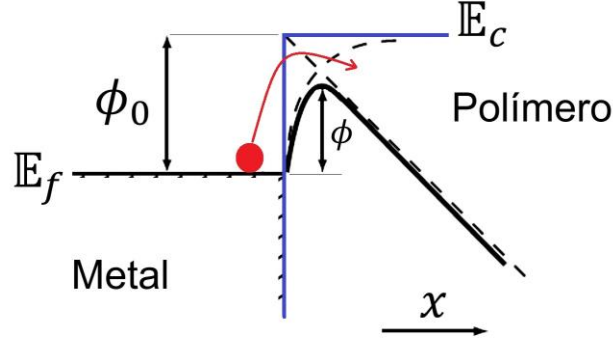


Figura 2.15. Esquema del mecanismo de conducción Schottky. El electrón debe superar la barrera de potencial ϕ , para que pueda ser inyectado al polímero.

Tomando en cuenta lo anterior, se deduce una expresión matemática, ecuación 2.16, para la densidad de corriente (J) de este mecanismo (desarrollada en el anexo B). Es importante remarcar que en este cálculo se supuso un material libre de trampas (material “ideal” sin defectos físicos o químicos).

$$J = A^* T^2 \exp \left[- \frac{(\phi - \beta_S (E)^{\frac{1}{2}})}{k_B T} \right] \quad (2.16)$$

Donde A^* es la constante de Richardson, la cual se define mediante la ecuación 2.17. Si el portador de carga eléctrica es un electrón, dicha constante posee un valor de $120 \text{ A/cm}^2 \cdot \text{K}^2$ [72]. β_S es la constante de Schottky, dada por la ecuación 2.18. T la temperatura absoluta en K, m la masa del electrón ($9.10938 \times 10^{-31} \text{ kg}$), q la carga del electrón, k_B la constante de Boltzmann y h la constante de Planck ($6.62607 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$).

$$A^* = \frac{4\pi q m k_B^2}{h^3} \quad (2.17)$$

$$\beta_S = \sqrt{\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}} \quad (2.18)$$

Para la ecuación 2.18, ϵ_r es la permitividad relativa del material y ϵ_0 es la permitividad dieléctrica del vacío. Como se puede corroborar en las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.18, la densidad de corriente depende de la temperatura y de la naturaleza del electrodo (ϕ , barrera de potencial).

Otros trabajos de investigación han demostrado [73, 74], que la presencia de carga de espacio modifica el campo eléctrico en la interfaz, por un factor γ :

$$E_{interfaz} = \gamma E_{externo} \quad (2.19)$$

Donde el factor γ es un coeficiente relacionado con el estado eléctrico del material: $\gamma < 1$ cuando predomina la presencia de cargas de polarización (cargas eléctricas de volumen), y $\gamma > 1$ cuando predominan las cargas inyectadas al polímero (cargas eléctricas de superficie). A partir de mediciones experimentales de corriente vs voltaje para muestras delgadas de polímero entre dos electrodos metálicos planos, se grafica el logaritmo natural de la densidad de corriente (ecuación 2.16), contra la raíz cuadrada del campo eléctrico externo. Si se obtiene una línea recta, la pendiente será igual a $\beta_S/k_B T$, dando acceso a calcular la permitividad del material. Si se toma en consideración la ecuación 2.19, la pendiente será igual a $\gamma^{1/2}\beta_S/k_B T$ permitiendo obtener el coeficiente γ .

2.3.2 Mecanismo de Fowler-Nordheim

Cuando el electrón no puede superar la barrera de potencial, existe la posibilidad que debido a la dualidad onda-partícula manifestada por dicho electrón, éste puede llegar a atravesarla, y con esto inyectarlo del metal al polímero (figura 2.14). Este fenómeno, conocido como efecto túnel [72, 75, 76], debe ser abordado bajo los principios de la mecánica cuántica. La figura 2.16 muestra un

esquema cualitativo del efecto túnel, que define el mecanismo de conducción identificado como Fowler-Nordheim.

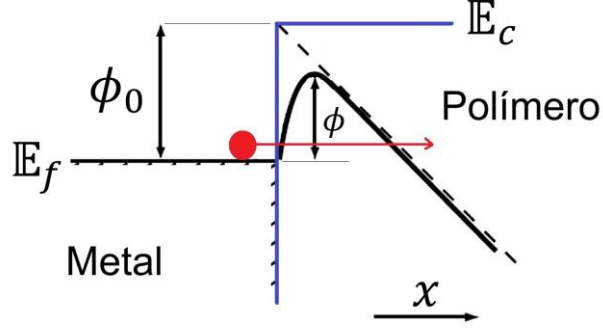


Figura 2.16. Esquema del mecanismo de conducción por efecto túnel. El electrón debe atravesar la barrera de potencial ϕ , para que pueda ser inyectado al polímero.

Para este mecanismo, la expresión matemática que define la densidad de corriente es independiente de la temperatura. Se supone una barrera de potencial triangular, la cual es creada debido a la energía potencial del electrón [77, 78], para obtener la ecuación 2.20 (desarrollada en el anexo B), cuyas variables ya se han descrito en la sección anterior.

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_0} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m} \phi_0^{\frac{3}{2}}}{3hqE}\right) \quad (2.20)$$

De acuerdo con lo reportado en la literatura, para que se dé el fenómeno de tunelamiento entre dos electrodos metálicos con un material polimérico intermedio, la distancia entre ellos debe ser menor a 10 nm [75, 76].

Es posible identificar este mecanismo de conducción eléctrica a partir de resultados experimentales, si se construye un gráfico $\ln(J/E^2)$ vs $(1/E)$, el cual deberá ser una línea recta si el efecto túnel está presente.

A continuación, se describen los mecanismos de conducción eléctrica controlados en el volumen del polímero, en donde se alberga el fenómeno de interés de este trabajo de tesis: la carga de espacio en materiales poliméricos.

2.3.3 Corriente limitada por carga de espacio

El fenómeno de carga de espacio es común en materiales poliméricos manufacturados en forma de película delgada [79, 80], y depende fuertemente de su espesor (del orden de magnitud de 1-100 μm), debido a la aplicación de un campo eléctrico externo. El campo eléctrico es función del espesor de dicha muestra (configuración electrodos planos), y cuanto más delgada es la muestra, se pueden producir efectos, por ejemplo, presión electrostática, contribuyendo a la generación de carga de espacio. Es importante mencionar que la morfología para una muestra polimérica de espesor grueso ($>1\text{ mm}$) es diferente de la correspondiente para películas más delgadas ($<100\text{ }\mu\text{m}$), debido a las irregularidades morfológicas que se presentan a diferente escala [81-83]. Producto de lo anterior, las mediciones eléctricas realizadas en muestras de distinto espesor no son escalables.

En una película polimérica delgada, por ejemplo, para su utilización como aislante eléctrico, con buenos contactos eléctricos (óhmicos) entre polímero y electrodos, existe una mayor posibilidad de inyectar electrones al polímero. Si la permitividad dieléctrica relativa es alta (mayor a 10), se genera una alta concentración de carga eléctrica dentro del material. Como consecuencia, se inyecta mayor cantidad de carga eléctrica al polímero de la que puede salir. Por lo general, se asume que la carga eléctrica inyectada se distribuye espacialmente de forma uniforme dentro del material; sin embargo, diversos fenómenos estructurales del polímero (trampas) evitan que las cargas se distribuyan simétricamente [71, 72, 84]. Bajo este contexto, la corriente eléctrica limitada por carga de espacio (SCLC, siglas del término en inglés *Space Charge Limited Current*) es una medida de la rapidez de inyección y extracción de portadores de carga eléctrica

en el material. Este comportamiento eléctrico depende de la concentración de portadores de carga, del tipo de carga eléctrica, de su movilidad, de la naturaleza de los electrodos y de las características de atrapamiento de cargas eléctricas.

El análisis de la SCLC se debe llevar a cabo bajo dos escenarios diferentes: en primera instancia, cuando el material polimérico está libre de trampas de portadores de carga eléctrica y, en segunda, cuando el material tiene trampas en su estructura. Para un material polimérico libre de trampas (dieléctrico ideal), sin generación térmica de portadores de carga eléctrica, y asumiendo contactos óhmicos que implican una buena inyección de un solo tipo de portadores de carga eléctrica (electrones), la densidad de corriente eléctrica calculada (ecuación 2.21) se compone de tres términos:

1. El primer término es una corriente de deriva o conducción (ligada al fenómeno de transporte de los portadores de carga eléctrica)
2. El segundo término es una corriente de difusión (producto de un gradiente de concentración de carga eléctrica)
3. El tercer término es una corriente de desplazamiento (ligada a la variación de densidad de carga eléctrica en el volumen de material).

$$J = q n \mu E - q D_n \frac{dn}{dx} + \epsilon_0 \epsilon_r \frac{dE}{dt} \quad (2.21)$$

Suponiendo condiciones en estado estacionario ($dE/dt = 0$), sea un campo eléctrico uniforme a través del espesor, y con la finalidad de obtener una expresión matemática de J en términos de parámetros que se puedan medir de manera experimental, por ejemplo, el voltaje (V) y la densidad de corriente (J), se obtiene la ecuación 2.22, la cual se identifica como la ley de Mott-Gurney [72, 85].

$$J = \frac{9}{8} \epsilon_0 \epsilon_r \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.22)$$

En donde ε_r es la permitividad relativa del material, ε_0 la permitividad dieléctrica del vacío, d el espesor de la película polimérica, y μ la movilidad de los portadores de carga eléctrica. Es importante remarcar que J es proporcional al cuadrado de la diferencia de potencial o voltaje, e inversamente proporcional al espesor del material polimérico al cubo [86]. En consecuencia, un análisis gráfico de los datos experimentales, $\ln(J)$ vs $\ln(V)$, produce el esquema de la figura 2.17. Para voltajes menores a un voltaje de transición V_{tr1} (línea roja), la inyección de electrones a la muestra es despreciable, obteniéndose una pendiente igual a 1; para voltajes iguales o mayores a V_{tr1} la inyección de electrones empieza a ser importante, aunque, al no existir trampas en el material, los electrones inyectados deben salir de la muestra, lo que genera un cambio de pendiente en la respuesta.

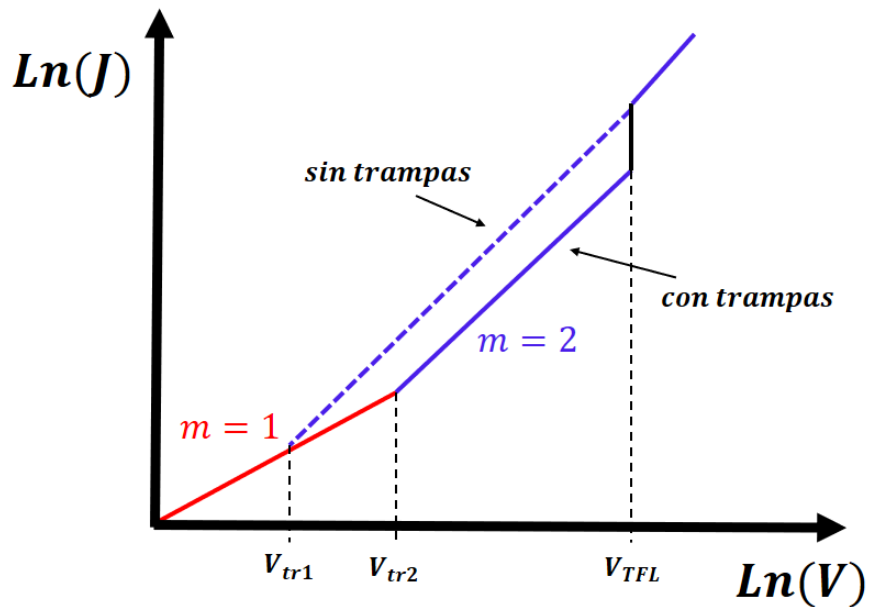


Figura 2.17. Esquema del comportamiento eléctrico de polímeros para corriente limitada por carga de espacio, a temperatura constante. V_{tr} , voltaje de transición; V_{TFL} , voltaje *Trap Filled Limit*.

Por otra parte, para el caso de un material polimérico en el que se supone la presencia de trampas en la estructura, se obtiene una expresión matemática para

J , similar a la ecuación 2.22, pero influenciada por un factor θ , denotando la proporción entre portadores de carga eléctrica libres y atrapados.

$$J = \frac{9}{8} \varepsilon_0 \varepsilon_r \mu \theta \frac{V^2}{d^3} \quad (2.23)$$

La figura 2.17 (línea sólida azul) muestra también el comportamiento eléctrico cuando un polímero tiene trampas en su estructura, relacionado con la ecuación 2.23. Para un nivel de voltaje inferior a V_{tr1} , se obtiene la misma respuesta del caso anterior, sugiriendo un comportamiento óhmico, e indica que la densidad de portadores de carga inyectados a la muestra es despreciable respecto a la densidad de portadores intrínsecos. Entre V_{tr1} y V_{tr2} , la inyección de electrones a la muestra se incrementa; sin embargo, las trampas de la estructura restringen su movilidad, por lo que no se manifiesta un incremento en la pendiente.

Cuando se alcanza V_{tr2} se adquiere un nivel energético tal que los electrones atrapados empiezan a liberarse de dichas trampas, manifestándose un incremento en la pendiente. Dicha pendiente, ahora es igual a 2, lo que sugiere la presencia de carga de espacio (electrones inyectados se acumulan en el material). Es importante mencionar que, si el material presenta un solo nivel energético de atrapamiento, la pendiente es igual a 2 siguiendo un comportamiento similar al escenario donde no hay trampas, hasta alcanzar el voltaje V_{TFL} (*Trap Filled Limit*). Este voltaje, corresponde al caso donde la totalidad de las trampas han sido ocupadas. Entonces, a partir de V_{TFL} , el material se comporta como un material libre de trampas.

Si el voltaje sigue incrementando, se alcanza la ruptura eléctrica, lo cual involucra otros mecanismos, por ejemplo, ruptura intrínseca, asociada a la presencia de electrones o carga de espacio en el material; y ruptura térmica, se presume que el nivel de corriente eléctrica genera un calentamiento por efecto Joule.

2.3.4 Mecanismo de Poole-Frenkel

El mecanismo de Poole-Frenkel es similar al mecanismo de Schottky, con la variante de desarrollarse en el volumen del material polimérico, y no en la interfaz electrodo-polímero. En la figura 2.18, se representa un pozo de potencial de energía asociado a una trampa, donde el efecto Poole-Frenkel es el resultado del abatimiento de la energía de atrapamiento bajo el efecto combinado del potencial coulombiano (de naturaleza cuántica) y el potencial eléctrico asociado con el campo eléctrico externo.

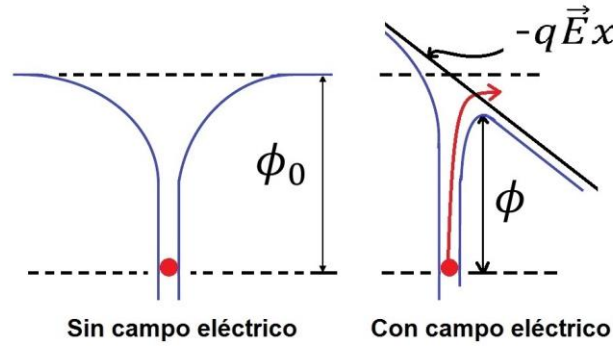


Figura 2.18. Esquema del mecanismo de conducción Poole-Frenkel.

En materiales poliméricos en forma de película delgada, los centros de atrapamiento se consideran fijos, por lo tanto, la conducción se lleva a cabo sólo por los electrones que han cruzado la barrera de potencial abatida. La expresión para la densidad de corriente del tipo Poole-Frenkel tiene la forma siguiente:

$$J = J_0 \exp \left[- \frac{(\phi_0 - \beta_{PF} E^{\frac{1}{2}})}{k_B T} \right] \quad (2.24)$$

Donde J_0 es un factor pre-exponencial, y β_{PF} la constante de Poole-Frenkel, dada por la siguiente relación:

$$\beta_{PF} = \sqrt{\frac{q^3}{\pi \epsilon_r \epsilon_0}} \quad (2.25)$$

Para identificar este mecanismo de conducción, se construye un gráfico del logaritmo natural de la densidad de corriente contra la raíz cuadrada del voltaje aplicado, obteniendo una línea recta [86, 87]. El valor de la pendiente permite distinguir, en primera aproximación, la presencia de este mecanismo de conducción eléctrica en el polímero ($\beta_{PF} = 2\beta_S$).

2.3.5 Conducción por saltos o “Hopping”

En el mecanismo de conducción por saltos, los defectos estructurales en las cadenas poliméricas conducen a la existencia de sitios energéticos que pueden ser ocupados por portadores de carga eléctrica. El nivel de Fermi es el valor de energía que separa los niveles ocupados de los niveles vacíos. Cada sitio está asociado a una función de onda, relacionada con la probabilidad de ser ocupado por un portador de carga eléctrica (electrón), de acuerdo con los postulados de la mecánica cuántica. La figura 2.19 muestra un esquema cualitativo de los sitios energéticos que son utilizados para describir este mecanismo de conducción en los materiales poliméricos.

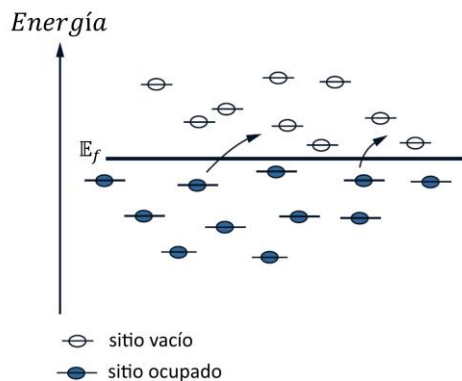


Figura 2.19. Esquema del mecanismo de conducción por saltos.

Cuando los sitios se encuentran espacial o energéticamente cercanos, hay un solapamiento significativo de las funciones de onda de los electrones, y por lo tanto una probabilidad de “saltar” de un sitio a otro. Cuanto más cerca se encuentren del nivel de Fermi, mayor será la probabilidad de ocupación, y se pueden encontrar sitios donantes (ocupados) o aceptores (vacíos) cerca unos de los otros. Esto resulta en un proceso puramente cuántico que se manifiesta en torno al nivel de Fermi. Este mecanismo puede ser observado en los polímeros. La conductividad (σ) medida experimentalmente para este mecanismo (expresada como la densidad de corriente eléctrica por unidad de campo eléctrico), sigue un comportamiento del tipo $\sigma \propto T^{-n}$, lo cual se muestra en la ecuación 2.26, inicialmente propuesta por Nevill Mott [75, 88].

$$\sigma = A \exp\left[-B/T^n\right] \quad (2.26)$$

Donde A es una constante de proporcionalidad, B es un factor que depende de la estructura electrónica del material, y n toma valores entre $1/4$ y $1/2$.

2.3.6 Conducción iónica

En los polímeros existen iones en cantidad suficiente para manifestarse en forma de una corriente eléctrica, bajo la acción de un campo eléctrico externo. Los iones pueden provenir de impurezas, de los procesos de síntesis y fabricación, o del uso de plastificantes y aditivos químicos. Éstos también se pueden generar por procesos de ionización (por ejemplo, la absorción de radiación), procesos de degradación de la materia, o de la absorción de contaminación (moléculas de agua que pueden formar iones $-\text{OH}$).

El transporte de iones a través del material resulta en un transporte de materia, razón por la cual la movilidad iónica es inferior por varios órdenes de magnitud a la movilidad electrónica. En este caso, el mecanismo físico de transporte se da a través de una serie de “saltos” sobre las barreras de potencial, ϕ , permitiendo

que los iones se muevan de un sitio a otro a través del volumen [86]. En la figura 2.20 se muestra un esquema cualitativo de este mecanismo. Las barreras de potencial son creadas por la estructura compleja del polímero y pueden ser modificadas al aplicar un campo eléctrico o por el incremento de la temperatura.

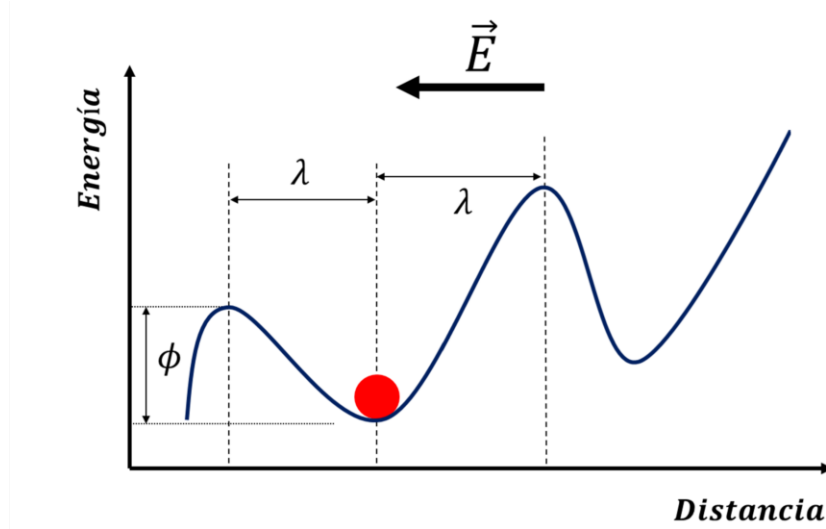


Figura 2.20. Esquema del mecanismo de conducción iónica, a través de saltos (λ) sobre barreras de potencial ϕ .

Una expresión que define la densidad de corriente para el mecanismo de conducción iónica es la 2.27, siguiendo la hipótesis de sitios (trampas) uniformemente distribuidos.

$$J = J_0 \sinh \left[\frac{q\lambda E}{k_B T} \right] \quad (2.27)$$

Donde λ representa la distancia media entre saltos. Cuando el campo eléctrico aplicado es intenso (del orden de 10^7 V/m), la identificación de este mecanismo se basa en construir un gráfico $\ln(J)$ vs E , el cual da como resultado una línea recta, con pendiente igual a $q\lambda/k_B T$, permitiendo calcular λ .

2.3.7 Corriente por orientación dipolar

La corriente por orientación dipolar, también conocida como corriente transitoria, se manifiesta de manera importante en materiales poliméricos dieléctricos. Éstos no son materiales aislantes eléctricos ideales, ya que pueden llegar a conducir la electricidad en un orden de magnitud del orden de los pico-amperes (pA). La figura 2.21 muestra la dependencia temporal de la corriente eléctrica, para una película de PVB de 15 μm de espesor, sometida a una diferencia de potencial constante de 50 volts en corriente directa. Se observa, que la corriente disminuye en función del tiempo. Este comportamiento se etiqueta en la literatura como corriente de polarización [67, 89]. Cuando el voltaje es eliminado, se observa una corriente eléctrica de despolarización cuya dirección es contraria a la corriente de polarización. Esta corriente de despolarización tiende a cero a lo largo del tiempo.

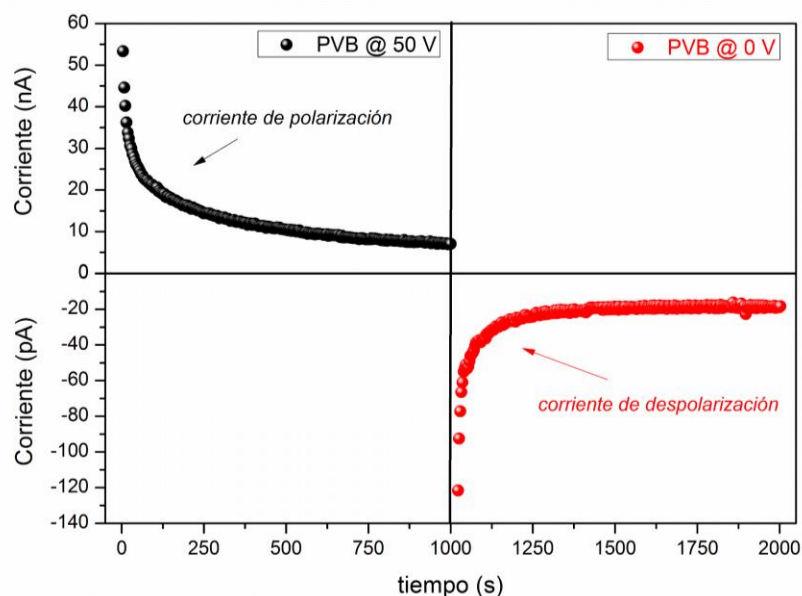


Figura 2.21. Curva de corriente por orientación dipolar vs tiempo, para una película de PVB de 15 μm de espesor.

Ambos procesos (polarización y despolarización), son el resultado de la orientación de dipolos eléctricos en la dirección del campo eléctrico aplicado, los

cuales pueden ser permanentes o temporales. Los dipolos eléctricos permanentes existen en el material polimérico y son el resultado de imperfecciones, defectos en su estructura, o a la presencia de aditivos químicos y otras sustancias contaminantes. Los dipolos eléctricos temporales son aquellos inducidos por el campo eléctrico aplicado, y son el resultado de distorsiones geométricas en las nubes electrónicas de átomos, grupos químicos o moléculas.

De acuerdo con la figura 2.21, el proceso de polarización se manifiesta por un comportamiento descendiente de $I(t)$, la cual es directamente proporcional al número de dipolos eléctricos que aún no se han orientado por acción del campo eléctrico aplicado. Cuando $I(t)$ alcanza su mínimo valor, el polímero esta polarizado, y los dipolos eléctricos tienen un potencial o tendencia a volver a su posición original. La figura 2.22 representa de manera esquemática un segmento de cadena polimérica, así como la posible orientación de sus dipolos eléctricos en ausencia y en presencia de un campo eléctrico aplicado.

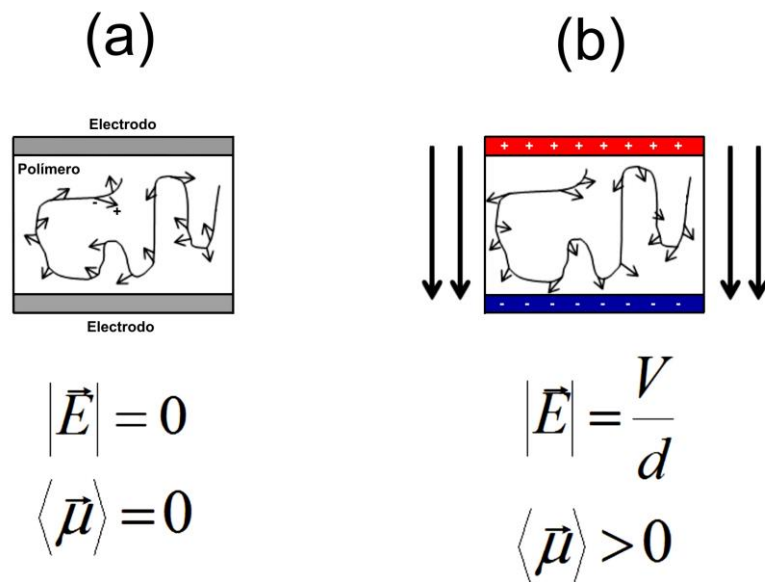


Figura 2.22. Esquema de un segmento de cadena polimérica con dipolos eléctricos, (a) orientados aleatoriamente y (b) orientados en la dirección de $|\vec{E}|$.

Debido a la viscoelasticidad del polímero, cuando el campo eléctrico aplicado es eliminado, los dipolos eléctricos que fueron orientados previamente regresan de manera parcial a su posición original, de tal manera que una carga eléctrica se puede almacenar, y la otra se disipa en forma de corriente eléctrica. Esta es una de las principales manifestaciones del carácter dieléctrico del polímero. Lo anterior significa que además de aislante eléctrico, el polímero puede llevar a cabo las funciones de dieléctrico.

En los párrafos anteriores, se describieron los aspectos más importantes relacionados con el comportamiento eléctrico de los materiales poliméricos. En la siguiente sección se presenta el fenómeno de la carga de espacio

2.4 La carga de espacio

Actualmente el término carga de espacio carece de una definición precisa; sin embargo, para efectos de este trabajo, se establece que la carga de espacio está relacionada con el conjunto de cargas eléctricas no compensadas en una matriz polimérica. Desde un punto de vista ingenieril [90], la carga de espacio se asocia a una nube de portadores de carga eléctrica, por ejemplo, electrones, protones, huecos, iones o dipolos eléctricos. Estos pueden estar presentes en el interior del material polimérico, ser inyectados y transportados desde electrodos metálicos bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, o encontrarse “atrapados” en pozos de potencial [66, 91].

La carga de espacio es un fenómeno inherente a los materiales poliméricos. Su manifestación macroscópica es muy importante para su función como aislante o dieléctrico. Debido a su naturaleza amorfa, y a la presencia de pozos de energía (trampas), los polímeros tienden a acumular o almacenar portadores de carga eléctrica en el volumen. Por otra parte, dicha fase amorfa provoca una dependencia de sus propiedades con el tiempo, debido a que se encuentra alejada del equilibrio termodinámico. Esto da origen al fenómeno de

envejecimiento físico, afectando el desempeño del material polimérico. Se ha demostrado que la carga de espacio juega un papel importante para diversas aplicaciones eléctricas [7, 8, 72-74].

El envejecimiento físico se manifiesta por un reacomodo conformacional de las cadenas poliméricas de la fase amorfa, la cual tiende a buscar el equilibrio termodinámico a través de conformaciones de menor energía. En la literatura se ha reportado una serie de modelos que tratan de explicar el envejecimiento físico de origen eléctrico y su relación con la carga de espacio. Dissado, Mazzanti y Montanari [92], han considerado que la carga de espacio se acumula en ciertos sitios dando lugar a campos eléctricos elevados, y electromecánicamente hablando, a la formación de sitios de envejecimiento (por ejemplo, la ruptura local de segmentos de una cadena polimérica). Otros reportes [93, 94], sugieren que los enlaces de van der Waals presentes entre las cadenas poliméricas logran romperse por encima de un valor crítico del campo eléctrico, generándose "huecos" o cavidades. Esto ocurre cuando la energía suministrada por la deformación (inducida eléctricamente) es mayor a la energía de cohesión molecular del material polimérico. Después de romper el enlace, las cadenas poliméricas pueden moverse unas contra las otras y las cavidades se agrupan para formar defectos más grandes, siendo este el escenario para la aparición del envejecimiento físico (y la ruptura dieléctrica).

En este sentido, la carga de espacio en el polímero contribuye a modificar la distribución interna del campo eléctrico. Como consecuencia, se produce un efecto de aceleración del envejecimiento físico de los materiales poliméricos. Se puede visualizar la situación anterior, tomando en cuenta la presencia de heterocargas (cargas eléctricas de signo opuesto a la polaridad del electrodo), que conducen a aumentar el campo eléctrico interfacial, y a reducir el campo eléctrico de volumen [95, 96]. La presencia de homocargas (cargas eléctricas del mismo signo que la polaridad del electrodo), conducen a reducir el campo eléctrico interfacial y aumentar el campo eléctrico de volumen. Ambas

distribuciones de carga describen la polaridad de la carga de espacio presente en la vecindad de los electrodos metálicos.

En la figura 2.23 se muestran cuatro escenarios de la presencia de la carga de espacio $\rho(x)$. En la figura 2.23a, se muestra un material polimérico libre de $\rho(x)$, sometido a una diferencia de potencial constante, manifestando en su interior un campo eléctrico uniforme $E(x)$, proporcional al potencial aplicado. En la figura 2.23b, aún sin la aplicación de una diferencia de potencial, la presencia de $\rho(x)$ en la interfaz electrodo-polímero produce un $E(x)$ en dichas regiones. Este campo se puede calcular a partir de la ecuación de Poisson unidimensional, $\frac{dE(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon}$, la cual denota que el valor de $E(x)$ se debe a una distribución de carga eléctrica en el espacio, $\rho(x)$, es decir, en el volumen de material, siendo ε la permitividad. La presencia de homocarga, figura 2.23c, tiende a aumentar el $E(x)$ en el volumen de material; y la presencia de heterocarga, figura 2.23d, conlleva un aumento considerable de $E(x)$ en la interfaz.

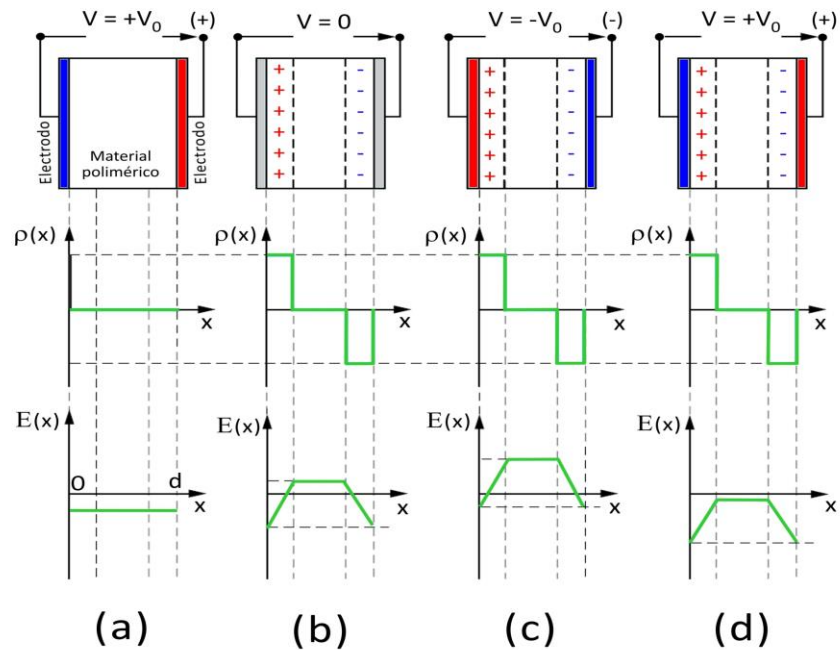


Figura 2.23. Efecto de la carga de espacio $\rho(x)$ sobre el campo eléctrico $E(x)$ [97].

(a) $\rho(x) = 0$, (b) $\rho(x)$ que induce un $E(x)$, (c) homocarga y (d) heterocarga.

La figura 2.24 muestra un esquema de los principales mecanismos de generación de carga de espacio en materiales poliméricos. Las cargas eléctricas acumuladas en la interfaz electrodo-polímero son denominadas extrínsecas, y se refieren a los electrones o huecos inyectados desde los electrodos (efectos Schottky y Fowler-Nordheim, asistidos por efecto de un campo eléctrico o temperatura), o de iones que difunden desde los electrodos al polímero (debido a la oxidación; intervienen especies iónicas tales como: Na^+ , Cl^- , SO_4^- , OH^-). La inyección de electrones al volumen también puede resultar del contacto entre la superficie libre del polímero y un plasma de gas (depósito de electrones superficiales por descarga eléctrica) o un haz de partículas energéticas (irradiación con cañón de electrones, por ejemplo, en un microscopio electrónico de barrido).

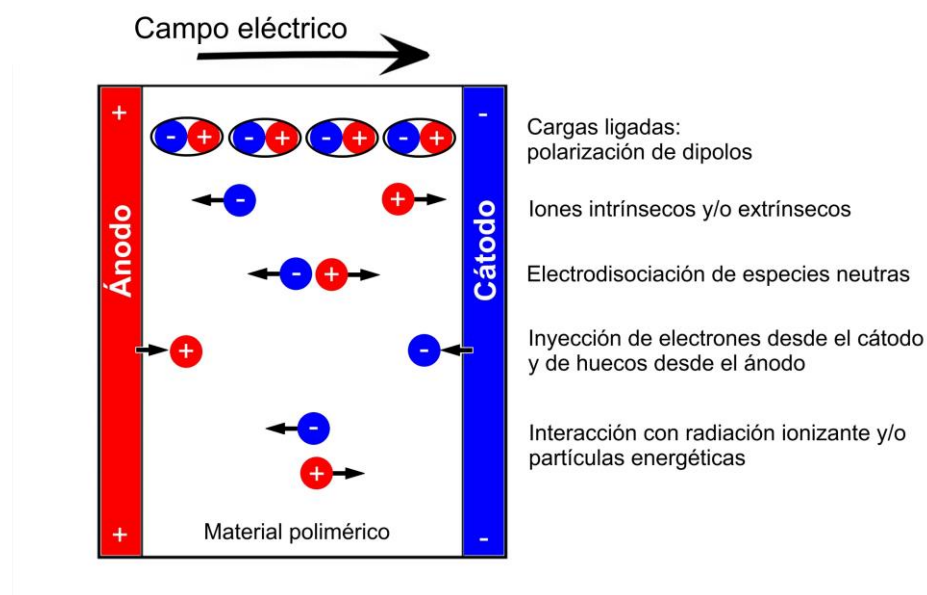


Figura 2.24. Esquema de mecanismos de generación de carga de espacio [97].

Las cargas eléctricas generadas al interior del polímero se denominan intrínsecas; como ejemplo tenemos las siguientes [97]:

- Cargas eléctricas originadas de la distorsión de nubes electrónicas de los átomos o de una red iónica bajo el efecto de un campo eléctrico;

- Carga eléctrica asociada a la orientación de moléculas polares o dipolos eléctricos bajo el efecto de un campo eléctrico;
- Cargas eléctricas relacionadas con iones inicialmente contenidos en el polímero (difusión iónica producto del proceso de fabricación o de la estructura del polímero);
- Cargas eléctricas generadas por electro-disociación de especies neutras internas (moléculas diatómicas, $\text{Na}_2=0.7 \text{ eV}$, $\text{H}_2=4.48 \text{ eV}$) o por ionización de los componentes del material polimérico por interacción con radiación de alta energía (radiación ionizante: UV, rayos-X, rayos gamma).

En la siguiente sección se describe, de una manera resumida, las técnicas experimentales desarrolladas para la caracterización del fenómeno de la carga de espacio, cuya base teórica reside en generar un estímulo (térmico o acústico) para perturbar al sistema, provocando un desplazamiento relativo de cargas eléctricas. La respuesta por medir será una corriente eléctrica, a partir de la cual se debe identificar el tipo de portador de carga presente en la carga de espacio.

2.5 Cartografía de la carga de espacio

De acuerdo con la ecuación de Poisson, se puede calcular una densidad de carga eléctrica en función de la posición, por lo tanto, el uso del término cartografía se justifica al construir diagramas 2D o 3D de la densidad de corriente eléctrica para cada punto de material. Sin embargo, lo importante en estas técnicas cartográficas radica en la posibilidad de identificar la presencia, posición y magnitud de la carga de espacio. La resolución de estos diagramas son objeto de intensos trabajos de investigación [98-100]. Las técnicas para establecer la cartografía de la carga de espacio en materiales poliméricos se dividen en dos grupos: los métodos térmicos y los métodos acústicos [96, 101, 102].

Entre los métodos térmicos se tienen los siguientes:

- Impulso térmico (TMT, TPT, 1975), la cual consiste en un impulso láser de corta duración, que genera una corriente piroeléctrica;
- Modulación térmica (LIMM, FLIMM, 1981), donde un haz láser modulado en amplitud a diferentes frecuencias se focaliza sobre la superficie de un material polimérico, esto con la finalidad de obtener cartografías 3D de la carga de espacio;
- Escalón térmico (TSM, 1987), consiste en una brusca modificación de la temperatura, generando una dilatación térmica de la muestra, y la respuesta eléctrica a obtener es por efecto piroeléctrico.

Una desventaja práctica de los métodos térmicos es el cálculo de la función de distribución de carga de espacio unidimensional o tridimensional, lo que requiere tratamientos matemáticos complejos, por ejemplo, resolver una matriz “mal condicionada” de una integral de Fredholm [6, 99]. Los casos de estudio reportados en la literatura comprenden principalmente componentes en microelectrónica, cables de alta tensión y películas delgadas.

En lo que respecta a los métodos acústicos se tienen los siguientes:

- Impulso de presión (LIPP, 1977), consiste en un impulso láser de corta duración (del orden de los nanosegundos), el cual genera una onda de presión en el volumen de material;
- Escalón de presión (PIPWP, 1982), se desarrolla bajo la aplicación de un escalón de presión generado por efecto piezoeléctrico;
- Pulso electroacústico (PEA, 1985), consiste en un impulso de tensión aplicado a una muestra polimérica. La respuesta eléctrica y acústica que se mide es mediante un efecto piezoeléctrico.

Los principales casos de estudio reportados en la literatura mediante métodos acústicos comprenden: cables, condensadores, películas y placas. A manera de ejemplo, en el Anexo C se describen resultados obtenidos del trabajo de

investigación desarrollado por Anca Petre [103], en lo referente a la cartografía de la carga de espacio en materiales poliméricos.

Además de las técnicas de caracterización anteriormente descritas, la medición experimental de corrientes eléctricas estimuladas térmicamente (TSDC) también puede ser utilizada para la caracterización de la carga de espacio en materiales poliméricos, pero sin involucrar una resolución espacial. Asimismo, permite identificar y describir procesos de movilidad molecular (relajaciones principales y secundarias), procesos de atrapamiento de portadores de carga eléctrica, y el nivel energético de dichas trampas. Dicha técnica se describe a detalle en el capítulo 3. En el presente capítulo se presentaron los conceptos fundamentales acerca del comportamiento eléctrico de materiales poliméricos, útiles para la descripción de resultados experimentales. En el siguiente capítulo se presenta la metodología experimental desarrollada en este trabajo de investigación, dando énfasis a la síntesis de los materiales híbridos magnéticos, y a la caracterización de su estructura, morfología y propiedades eléctricas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Introducción

Este capítulo se divide en dos partes. En la primera se describen los materiales utilizados como materia prima para la síntesis de los materiales híbridos que son objeto de estudio de este trabajo, así como la descripción de los procesos de síntesis. Estos materiales, están compuestos de nanopartículas de óxido de hierro dispersas en el polivinil butiral (PVB) y la etilcelulosa (EC). En la segunda parte de este capítulo, se presentan los principios físicos de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las muestras en cuestión. Se hace énfasis en la caracterización del comportamiento eléctrico, y en particular el estudio y análisis del fenómeno de la carga de espacio.

3.2 Método de síntesis de materiales híbridos

Para la síntesis de los materiales híbridos se seleccionaron dos materiales poliméricos como matriz, el PVB y la EC, ambos polímeros pueden ser manufacturados en forma de películas delgadas (espesor menor a 100 μm). Lo anterior, aunado al hecho que ambos polímeros presentan propiedades eléctricas sugiriendo una potencial aplicación como materiales dieléctricos para el diseño y desarrollo de dispositivos eléctricos y electrónicos [26, 27].

Las aplicaciones eléctricas o dieléctricas que pueden desempeñar el PVB y la EC son función, principalmente del carácter covalente que existe entre los átomos constituyentes de su estructura, lo cual está asociado a una restricción de movilidad de los portadores de carga eléctrica (electrones de valencia). Los enlaces covalentes en las cadenas poliméricas presentan distribuciones espaciales asimétricas de los portadores de carga eléctrica, induciéndose o

favoreciéndose el desarrollo de fenómenos de polarización eléctrica. El tipo de polarización que se desarrolla en su estructura macromolecular, los etiqueta como materiales dieléctricos flexibles, abriendo con esto un sinnúmero de aplicaciones en el área de la ingeniería eléctrica, electrónica y mecatrónica. Sin embargo, la optimización de las posibles aplicaciones requiere de un amplio estudio de los fenómenos eléctricos presentes en la compleja estructura macromolecular del PVB y de la EC.

Además de los dos materiales poliméricos, se requirieron otros materiales para la síntesis de los materiales híbridos; en la tabla 3.1 se enlistan dichos materiales. Para los materiales híbridos, el proceso de síntesis se llevó a cabo mediante la síntesis *in-situ* de nanopartículas de óxido de hierro en la correspondiente matriz polimérica, utilizando para tal efecto una sal precursora, cloruro de hierro tetra-hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), y obteniendo como resultado dos materiales híbridos, uno a base de nanopartículas de óxido de hierro dispersas en una matriz de PVB, y otro en una matriz de EC.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados durante la experimentación.

Reactivo	Peso molecular (g/mol)	Proveedor
PVB S-Lec	Mw= 53,000	Sekisui, Japón
Ethocel DOW45	Mw= 135,000	Dow Co., USA
Tetrahidrofurano (THF)	72.11	Fisher Co.
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	198.81	Sigma-Aldrich
NaOH	40	Fermont
H_2O_2	34	Zuum R.G.

Para la definición de los procesos de síntesis de los dos materiales híbridos, se tomaron en cuenta dos aspectos importantes. El primero de ellos consiste en determinar las condiciones reológicas necesarias para manufacturar películas delgadas. El segundo, sintetizar nanopartículas de óxido de hierro con tamaños

cuya variación sea mínima, y además distribuidas espacialmente a través de la matriz polimérica, de la manera más homogénea posible. A continuación, se presenta la metodología desarrollada para la matriz del PVB, y su material híbrido correspondiente. Posteriormente, se presenta la metodología desarrollada y utilizada para la matriz polimérica de EC.

3.2.1 Preparación de películas delgadas de PVB

El polivinil butiral, o PVB, fue desarrollado en 1927 por Canada Shawinigan Chemicals [104]. Entre sus aplicaciones industriales más importantes se encuentra su utilización en la fabricación de “vidrio laminado” para la industria automotriz [105, 106]. El PVB se obtiene modificando el poli(alcohol vinílico), al hacerlo reaccionar por condensación con butiraldehído en un medio ácido [106]. El resultado de este proceso produce cadenas poliméricas cuya estructura se constituye de tres tipos de unidades repetitivas a lo largo de las cadenas de PVB (figura 3.1) razón por la cual, también se considera al PVB como un terpolímero. Las condiciones de síntesis determinan el contenido y la proporción de las tres unidades de la figura 3.1, pudiendo tener variaciones en la composición de 65% mol para el butiral, 34% mol para el alcohol y 3% mol para el acetato.

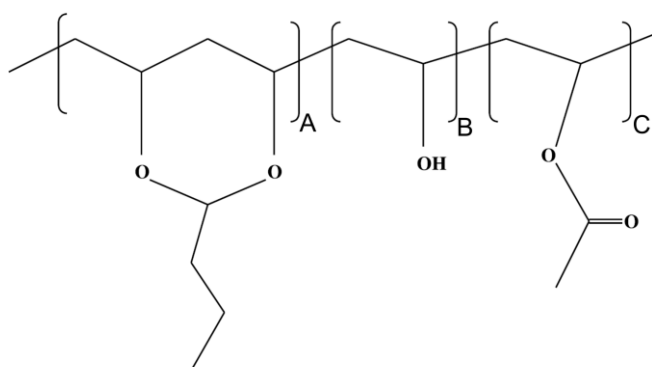


Figura 3.1. Representación esquemática de la estructura química del PVB. La unidad repetitiva A corresponde al butiral (acetales), la unidad B al alcohol (hidroxilos) y, la unidad C al acetato (acetilos).

El PVB utilizado tiene forma de polvo, por lo que fue necesario definir el proceso de manufactura para la obtención de películas delgadas. Se prepararon disoluciones poliméricas de PVB, utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente. Para asegurar la disolución del PVB en el THF, se llevó a cabo un proceso de agitación a 700 rpm, a temperatura constante de 40°C, por un periodo de tiempo de 1 hora. Se ha reportado en la literatura [107] que la manipulación reológica del PVB se favorece a medida que aumenta la concentración de THF, aunque con esto disminuye la concentración de PVB. En trabajos de investigación anteriores [3], se determinó la concentración de PVB/THF apropiada para la manufactura de películas delgadas, llevándose a cabo mediciones de viscosidad dinámica en función de la tasa de corte, encontrándose que dicha concentración fue 10% en peso de PVB. Este resultado fue corroborado en el presente trabajo de tesis, y la figura 3.2 muestra la curva obtenida. En esta figura se observa una disminución de la viscosidad a medida que se incrementa la tasa de corte, obteniendo un comportamiento pseudoplástico, lo cual favorece la manufactura de películas delgadas de PVB.

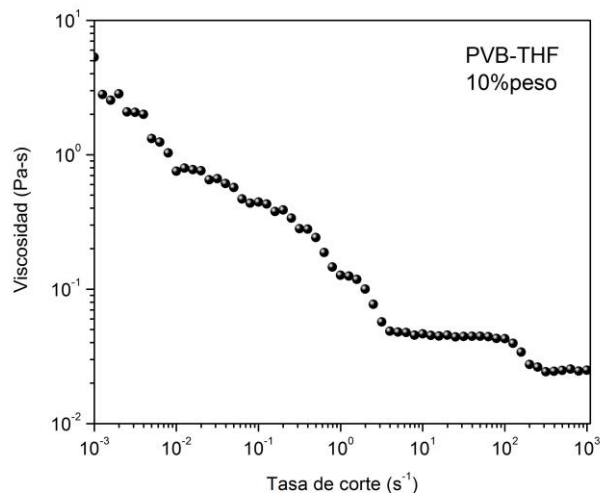


Figura 3.2. Curva de viscosidad vs tasa de corte para la disolución PVB/THF.

Utilizando una concentración del 10% en peso de PVB, se manufacturaron películas delgadas de PVB empleando la técnica “*tape casting*”. Para tal efecto,

se utilizó un contenedor con superficie de teflón, buscando con esto eliminar la cantidad de THF necesaria mediante convección natural a temperatura ambiente durante 24 horas. Las películas obtenidas fueron de un espesor de ~20 μm , medido con un micrómetro (*Mitutoyo thickness gage*). Estas películas fueron caracterizadas mediante las técnicas descritas en la sección 3.3 de este capítulo.

3.2.2 Síntesis de PVB-Fe₂O₃

Para la síntesis de nanopartículas con tamaño uniforme de óxido de hierro, distribuidas de manera homogénea en la matriz de PVB, se recurrió a un proceso de síntesis en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar, en forma de película delgada, un material precursor Fe(II)-PVB. La segunda etapa consiste en realizar un tratamiento químico al material precursor Fe(II)-PVB para obtener el material híbrido. A continuación, se describen estas dos importantes etapas:

- Primera etapa. Consiste en preparar una primera disolución polimérica con 1.6 g de PVB y 20 ml de THF. La segunda disolución se elabora a partir de 0.8 g de FeCl₂·4H₂O en 15 ml de THF. Cada una de estas disoluciones, por separado, se sometió a un proceso de agitación de 700 rpm, a una temperatura constante de 40°C, durante 1 hora. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclaron durante 1 hora, bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura (700 rpm y 40°C). Seguido de esto, se prepararon películas delgadas mediante “*tape casting*”, separando el disolvente por convección natural durante 24 horas a temperatura ambiente, lo que dio origen a películas delgadas del material híbrido precursor, etiquetado como Fe(II)-PVB, buscando de esta manera en dichas películas dispersar homogéneamente los iones de Fe⁺² en la matriz polimérica de PVB.
- Segunda etapa. Las películas delgadas de material precursor Fe(II)-PVB fueron sometidas a un tratamiento químico, sumergiéndolas en una

solución acuosa de 3.3 M NaOH (2.64 g en 20 ml H₂O), a una temperatura de 50°C. Producto de esto último se observó un cambio de tonalidad en el color, de amarillo a “café oscuro”. Después, se sumergieron en otra caja Petri con 30 ml de H₂O₂, observándose otro cambio de tonalidad, de “café oscuro” a “rojo cobrizo”. El material híbrido fue lavado varias veces con agua desionizada para eliminar residuos del proceso de síntesis, obteniéndose finalmente el material híbrido PVB-Fe₂O₃.

3.2.3 Preparación de películas delgadas de EC

La etilcelulosa (EC), también conocida con el nombre comercial de “Ethocel”, es un polímero derivado de la celulosa. Fue introducida comercialmente por Dow Chemical Company a mediados de los años 30’s [108]. La EC es un polímero termoplástico versátil y soluble en solventes de tipo orgánico (por ejemplo, etanol, metanol y cloroformo). Sus principales aplicaciones se encuentran en las industrias farmacéutica y de alimentos [109, 110]. Al igual que la celulosa, la estructura macromolecular de la EC se basa en unidades repetitivas de anhidroglucosa. En la figura 3.3 se presenta un esquema de un segmento de la estructura macromolecular de la EC [109].

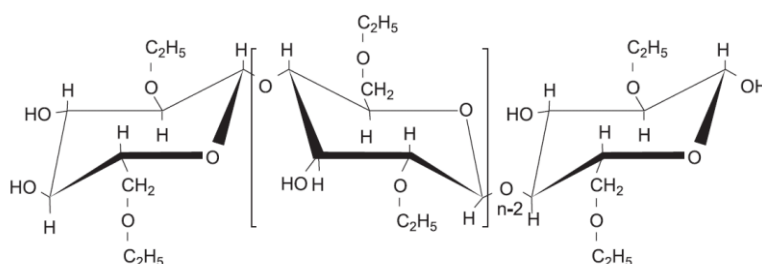


Figura 3.3. Representación esquemática de la estructura química de un segmento de cadena de la etilcelulosa (EC).

El proceso de síntesis de la etilcelulosa se lleva a cabo a partir de la celulosa, la cual se hace reaccionar con cloruro de etilo, bajo condiciones alcalinas. Dependiendo del grado de sustitución del grupo éter etilo será el tipo de

etilcelulosa resultante. Entre los diferentes tipos de EC sintetizada, la más utilizada en los sectores industriales antes mencionados, es aquella que tiene un grado de sustitución del éter etilo entre 2.4 y 2.5. Este grado de sustitución le confiere importantes propiedades, por ejemplo, resistencia al agua y solubilidad tanto en solventes polares (por ejemplo, THF), como en no polares (por ejemplo, tolueno), así como solubilidad en ciertas mezclas azeotrópicas (por ejemplo, tolueno-etanol en una relación 6:4) [111].

Debido a los objetivos de este trabajo, es fundamental la producción de películas delgadas de EC, por lo cual se utilizó un proceso de manufactura análogo al utilizado en las películas delgadas de PVB. Se disolvió la EC en THF a una concentración de 10% en peso de EC. Se corroboró con este protocolo de manufactura, las condiciones reológicas de la disolución EC/THF. Para tal efecto, se evaluó la viscosidad dinámica en función de la tasa de corte. La figura 3.4 muestra la curva de viscosidad obtenida. Se observa en esta figura una disminución considerable de la viscosidad (alrededor de dos órdenes de magnitud), a medida que se incrementa la tasa de corte. Esto corresponde a un comportamiento de tipo pseudoplástico, ideal para la manufactura de películas delgadas a partir de disoluciones poliméricas con un 10% en peso de EC.

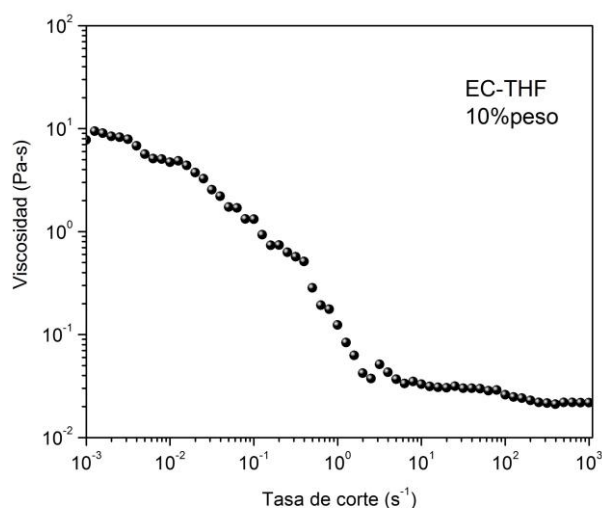


Figura 3.4. Curva de viscosidad vs tasa de corte para la disolución de EC/THF.

Una vez definida la concentración de EC que se debe utilizar para la obtención de películas delgadas, se prepararon disoluciones de EC/THF. Para asegurar la homogeneidad de dichas disoluciones, se utilizó un proceso de agitación a 700 rpm, a temperatura constante de 40°C, durante 1 hora. Posteriormente, a partir de las disoluciones obtenidas, se prepararon películas por “*tape casting*” en una superficie de teflón, separando el disolvente mediante convección natural a temperatura ambiente durante 24 horas. Las películas obtenidas fueron utilizadas para su análisis mediante las técnicas de caracterización que se describen en la sección 3.3 de este capítulo.

3.2.4 Síntesis de EC-Fe₂O₃

Al igual que para el PVB-Fe₂O₃, el proceso de síntesis se llevó a cabo en dos etapas. La primera etapa consiste en preparar un material precursor Fe(II)-EC, y la segunda etapa en realizar un tratamiento químico sobre el material precursor para obtener el material híbrido en cuestión. A continuación, se describen cada una de estas importantes etapas:

- Primera etapa. Se elaboran dos tipos de soluciones. Para la primera se diluye 1.6 g de EC DOW45 en 20 ml de THF. Para la segunda, se diluye 0.8 g de FeCl₂·4H₂O en 15 ml de THF. Por separado, cada una de estas soluciones se somete a un proceso de agitación a 700 rpm, a una temperatura constante de 40°C, durante 1 hora. Posteriormente, ambas disoluciones se mezclan durante 1 hora, bajo las mismas condiciones (700 rpm y 40°C). Enseguida, se prepararon películas mediante “*tape casting*”, separando el solvente mediante convección natural durante 24 horas a temperatura ambiente. Las películas obtenidas constituyen el material híbrido precursor, el cual fue etiquetado como Fe(II)-EC.
- Segunda etapa. Las películas delgadas del material precursor Fe(II)-EC fueron sometidas a un tratamiento químico, sumergiéndolas en una

solución acuosa 3.3 M de NaOH (2.64 g en 20 ml H₂O) a una temperatura de 50°C. Producto de esto último se observó un cambio de tonalidad en el color, de amarillo a “café oscuro”. Después, se sumergieron en otra caja Petri con 30 ml de H₂O₂, observándose un cambio de tonalidad de “café oscuro” a “rojo cobrizo”. El material obtenido fue lavado varias veces con agua desionizada para eliminar residuos del proceso de síntesis.

Los dos polímeros utilizados como matriz, los dos materiales híbridos precursores y los dos materiales híbridos sintetizados fueron estudiados mediante varias técnicas de caracterización, teniendo como objetivo el estudio de su estructura y morfología, de su comportamiento viscoelástico, y de su comportamiento eléctrico. En la siguiente sección se describen los principios físicos para cada una de las técnicas de caracterización utilizadas.

3.3 Métodos y técnicas instrumentales

En esta sección se describe el principio físico de las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de la estructura y morfología. Posteriormente se presentan las metodologías diseñadas para la obtención de curvas de corriente eléctrica vs tiempo y curvas de la permitividad relativa compleja, $\varepsilon_r^* = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$, para calcular a partir de ε_r^* el módulo eléctrico complejo M^* ; y finalmente, se describe la metodología diseñada para realizar mediciones de corriente de descarga estimulada térmicamente (TSDC).

3.3.1 Caracterización de la estructura y morfología

La caracterización de la estructura y morfología de las matrices PVB y EC, los materiales híbridos precursores Fe(II)-PVB y Fe(II)-EC y los materiales híbridos PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃, se llevó a cabo mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos-X (XRD), análisis

mecánico dinámico (DMA), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), las cuales se describen a continuación.

3.3.1.1 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

El PVB y la EC, los materiales precursores y los materiales híbridos, fueron analizados mediante FTIR con el objetivo de determinar los diferentes modos de vibración asociados a los grupos químicos de las macromoléculas del PVB y la EC, y como pueden ser afectados debido a su interacción con las nanopartículas de óxido de hierro. El equipo utilizado fue un espectrómetro FTIR IRAffinity Shimadzu, en el modo de transmitancia, con una resolución de 2 cm^{-1} , en un intervalo de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Las muestras estudiadas fueron manufacturadas en forma de película delgada (espesor $\sim 20\text{ }\mu\text{m}$).

3.3.1.2 Difracción de rayos-X

Se llevaron a cabo mediciones de XRD, con la finalidad de estudiar la estructura de las nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas *in situ* en las correspondientes matrices poliméricas, de esta forma, elucidar la fase a la que corresponde. Se empleó un difractómetro Bruker D8 Advance, en un rango de $20\text{-}80^\circ$ (2θ), con un paso de 0.2° . Las seis muestras analizadas (PVB, EC, Fe(II)-PVB, Fe(II)-EC, PVB- Fe_2O_3 y EC- Fe_2O_3) fueron pulverizadas para su análisis

3.3.1.3 Análisis mecánico dinámico

Se realizaron mediciones del módulo elástico complejo (E^*) para las muestras etiquetadas: PVB, EC, PVB- Fe_2O_3 y EC- Fe_2O_3 , empleando la técnica DMA. Esta técnica consiste en la aplicación de un estímulo mecánico a la muestra, el cual debe ser periódico siguiendo una forma sinusoidal, a una determinada frecuencia de pulsación [112]. Por lo general, el ensayo mecánico se desarrolla en forma de tensión y se utiliza una probeta de geometría rectangular. El estímulo aplicado

suele ser una fuerza, generando en el material un esfuerzo mecánico (σ), siendo la respuesta por estudiar una deformación (γ), desfasada un ángulo δ_m respecto al estímulo aplicado, producto de la viscoelasticidad del material. Este análisis permitirá corroborar la manifestación mecánica de los fenómenos de relajación del polímero, a fin de estimar, su temperatura de transición vítrea (T_g), y, posteriormente, compararla con los resultados de la manifestación eléctrica de dichos fenómenos. Estas pruebas se realizaron con un equipo DMA 8000 Perkin Elmer, bajo condiciones isócronas, en modo tensión, con una rampa de calentamiento de 2°C/min, en un intervalo de temperatura que incluya la temperatura de transición vítrea para el PVB y la EC.

3.3.1.4 Análisis termogravimétrico

La técnica TGA permite estimar la pérdida en peso de materiales cuando son sometidos a un proceso de calentamiento, buscando con esto identificar la estabilidad térmica del material y la existencia de fenómenos de degradación. Este análisis se llevó a cabo con la finalidad, en primer lugar, de corroborar que las muestras utilizadas correspondan a las matrices poliméricas de PVB y de EC y, en segundo lugar, determinar si la cantidad de aditivos volátiles contribuyen de manera importante en el comportamiento eléctrico, particularmente para el fenómeno de la carga de espacio. Se analizaron muestras de PVB, PVB-Fe₂O₃, EC y EC-Fe₂O₃, en forma de polvo muy fino. Para ello se utilizó un TGA Perkin Elmer, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en el intervalo de temperatura de 50-600°C, bajo una atmósfera de aire.

3.3.1.5 Microscopía electrónica de transmisión

La estructura y morfología de los materiales híbridos PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃ fue estudiada mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). El análisis mediante TEM se realizó en un microscopio electrónico modelo FEI Titan G2 80-300. Cada una de las muestras fue preparada

dispersando polvo de los materiales híbridos en H₂O, usando un baño provisto de una fuente de ultrasonido. Posteriormente, se colocó una alícuota de la dispersión sobre una rejilla de cobre para su análisis.

3.3.2 Corrientes transitorias

Parte del estudio del comportamiento eléctrico, consistió en mediciones de la corriente eléctrica en función del tiempo, a temperatura y presión constantes. Para este caso en particular, el dispositivo experimental utilizado consistió en dos electrodos metálicos planos de Cu, con la finalidad de obtener resultados comparables con el análisis eléctrico dinámico, descrito en la siguiente sección. Uno de los electrodos es de mayor diámetro que el otro, para generar entre ellos un campo eléctrico perpendicular y lo más uniforme posible, buscando eliminar el efecto de los bordes en dicho campo [113, 114]. Entre estos dos electrodos la muestra se coloca para su análisis (figura 3.5).

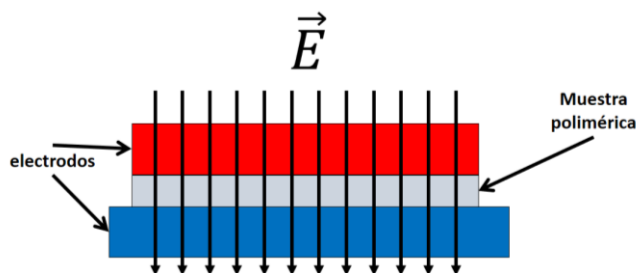


Figura 3.5. Esquema de electrodos planos, con una muestra polimérica y el efecto del campo eléctrico externo \vec{E} .

Se ha omitido el uso de un tercer electrodo, identificado como de guarda, debido la siguiente relación obtenida: diámetro de electrodo/espesor de película > 1000, sugiriendo que la contribución de carga superficial no afecta las mediciones realizadas [115]. Se ha dispuesto también de una cámara de vacío, buscando disminuir considerablemente el efecto de la humedad sobre las mediciones de la corriente eléctrica a través del espesor.

En la figura 3.6 se muestra un esquema de la configuración experimental empleada para estas mediciones. En el circuito eléctrico exterior de esta configuración, se conecta un electrómetro Keithley 6517B, el cual mide la corriente eléctrica en órdenes de magnitud de los femto-amperes (1 fA) a los micro-amperes (20 mA); al mismo tiempo, se puede proporcionar un voltaje de ± 1 kV en corriente directa. La adquisición de datos se realizó a través de una interfaz GPIB mediante un programa desarrollado en LabVIEW, para su posterior análisis y procesamiento.

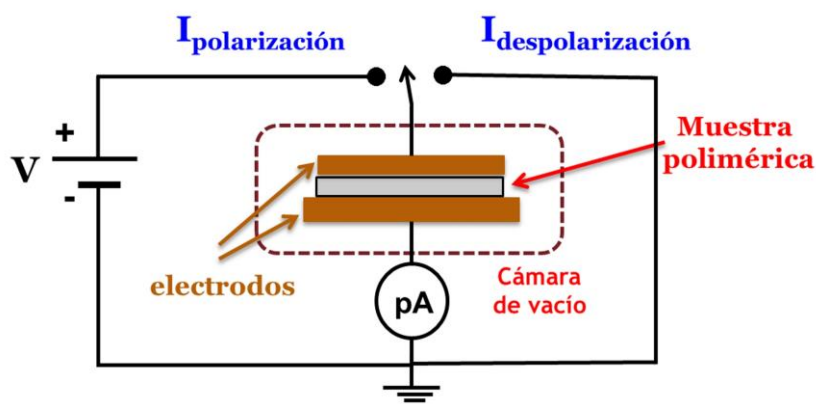


Figura 3.6. Esquema de la configuración experimental empleada para la medición de la corriente eléctrica en función del tiempo.

A manera de ejemplo, la figura 3.7 presenta dos curvas obtenidas para una muestra polimérica de PVB, de espesor 0.1 mm, sometida a una diferencia de potencial de 100 volts. Una de las curvas fue obtenida utilizando vacío en la cámara de medición (curva en color azul), y la otra sin producir vacío (curva en color negro). Se observa una diferencia de hasta dos órdenes de magnitud en el valor de la corriente eléctrica (de pico-amperes a nano-amperes), pudiendo estar asociada a la presencia de la humedad del aire (humedad relativa). La forma de ambas curvas es diferente, se presume sea debido al enmascaramiento de las corrientes eléctricas generadas por la orientación dipolar, por la humedad y por la carga estática. Razones suficientes para recomendar el desarrollo de esta parte experimental empleando vacío.

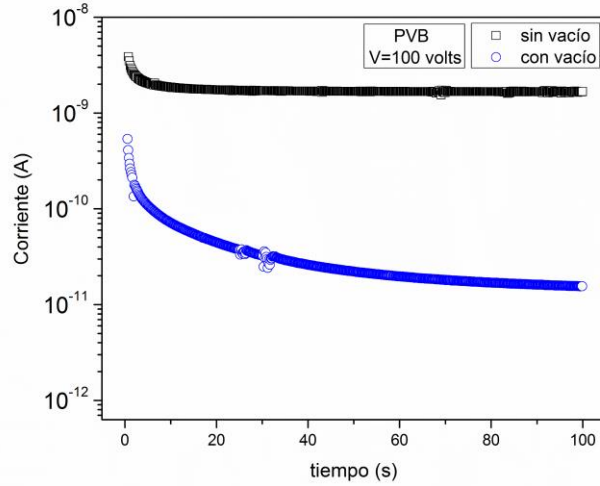


Figura 3.7. Curva de la corriente eléctrica en función del tiempo para PVB, sometido a una diferencia de potencial de 100 volts, aislado en vacío o sin el mismo.

3.3.3 Análisis eléctrico dinámico

En el análisis eléctrico dinámico (DEA) se aplica a la muestra (película delgada de espesor uniforme) un campo eléctrico oscilante, \vec{E} , el cual sigue una forma sinusoidal, a una determinada frecuencia de pulsación angular ω :

$$|\vec{E}| = E_0 \sin(\omega t) \quad (3.1)$$

Dicho estímulo induce a los portadores de carga eléctrica (principalmente los dipolos eléctricos) un determinado movimiento que trata de seguir la dirección de este. Esto produce una respuesta en la muestra en forma de corriente eléctrica, I , la cual también sigue una forma sinusoidal. Pero debido a la viscoelasticidad del material polimérico, está desfasada en un ángulo θ respecto al estímulo aplicado. La figura 3.8 representa, de manera esquemática, la configuración experimental utilizada para el DEA. Es importante remarcar que la muestra se debe posicionar entre dos electrodos metálicos (Cu), los cuales deben ser planos y paralelos entre sí, buscando con esto generar un campo eléctrico uniforme y perpendicular entre dichos planos.

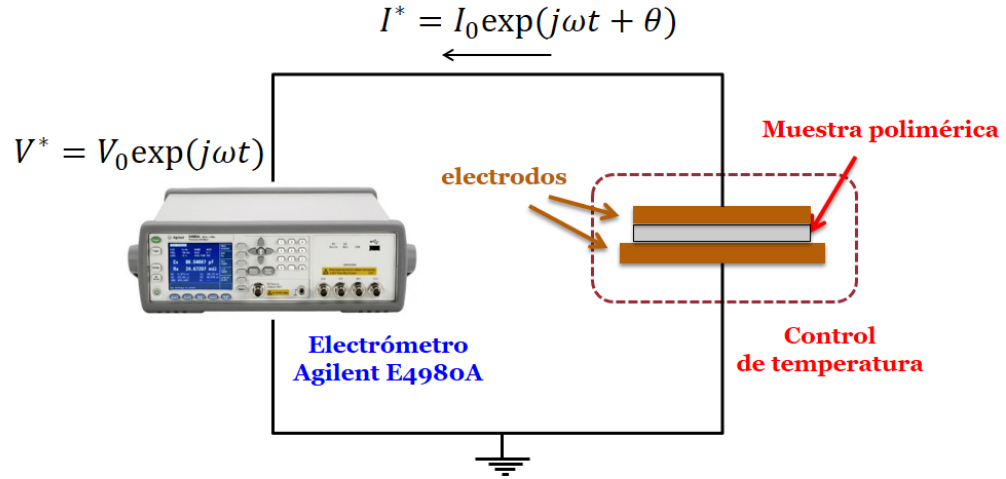


Figura 3.8. Esquema de la configuración experimental utilizada para el DEA.

La distancia entre los electrodos, d , corresponde al espesor de la muestra polimérica, y se relaciona con el campo eléctrico a través de la diferencia de potencial entre dichos electrodos, $V = |\vec{E}|/d$, de tal manera que sustituyendo la ecuación 3.1 en esta expresión se obtiene:

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (3.2)$$

A partir del ángulo de desfase, θ , entre V e I (figura 3.9), se puede expresar el voltaje V^* , la corriente I^* , la admitancia Y^* y la impedancia Z^* , dentro del marco de los números complejos. A continuación, se presentan las expresiones matemáticas correspondientes:

$$V^* = V_0 \exp(j\omega t) \quad (3.3)$$

$$I^* = I_0 \exp(j\omega t + \theta) \quad (3.4)$$

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = \frac{I^*}{V^*} \quad (3.5)$$

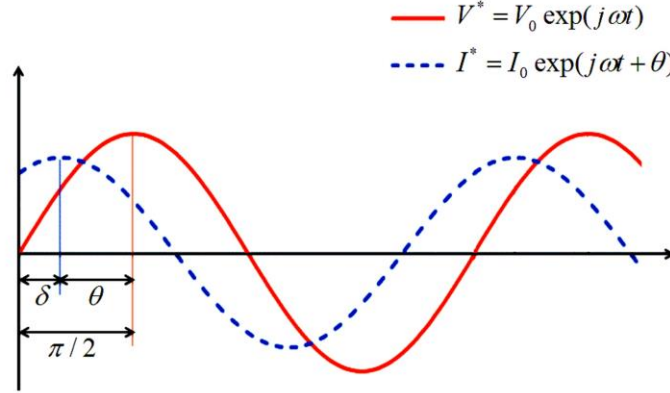


Figura 3.9. Esquema del desfaseamiento entre V^* e I^* para el cálculo de Y^* .

El comportamiento dieléctrico del material polimérico se desvía del comportamiento de un capacitor eléctrico ideal. Dicha desviación es directamente proporcional al ángulo $\delta = (\pi/2) - \theta$. A partir de la amplitud de la corriente y el valor de δ (ángulo de pérdida), se puede calcular la capacitancia C , y la resistencia equivalente R , del material polimérico bajo estudio, utilizando un circuito modelo RC en paralelo [64, 65], obteniéndose:

$$C = \frac{|Y^*| \cos(\delta)}{\omega} \quad (3.6)$$

$$R = \frac{1}{|Y^*| \sin(\delta)} \quad (3.7)$$

A partir de Y^* se puede calcular la capacitancia compleja, C^* , o la permitividad relativa compleja, ϵ_r^* . Es importante remarcar que ϵ_r^* se relaciona de manera directa con el comportamiento dieléctrico del polímero, y no depende de la geometría (espesor y área) de la muestra.

$$C^* = \frac{Y^*}{j\omega} \quad (3.8)$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{C^*}{C_0} = \frac{Y^*}{j\omega C_0} \quad (3.9)$$

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (3.10)$$

En las ecuaciones anteriores se asume que la temperatura es constante, por lo que se obtienen mediciones experimentales de la parte real, ε_r' , y de la parte imaginaria, ε_r'' , de ε_r^* para diferentes valores de ω . Lo anterior permite obtener dos gráficos isotérmicos, $\varepsilon_r'(\omega)$ y $\varepsilon_r''(\omega)$. Las formas de estas curvas expresan el tipo de comportamiento dieléctrico, el cual debe ser considerado una manifestación eléctrica de los fenómenos de relajación presentes en materiales poliméricos. Por otra parte, también se pueden realizar mediciones a una frecuencia constante para diferentes temperaturas, obteniendo dos gráficos isocrónicos: $\varepsilon_r'(T)$ y $\varepsilon_r''(T)$.

Independientemente de la manera en que se exprese la permitividad dieléctrica relativa compleja, ya sea de manera isotérmica o isocrónica, se ha demostrado en la literatura que a partir de este tipo de curvas no se identifica el fenómeno de la carga de espacio; por esta razón se recurre a redefinir dichos resultados bajo el marco teórico del módulo eléctrico complejo [116, 117], el cual se describe en la siguiente sección.

3.3.4 Módulo eléctrico complejo

El concepto de módulo eléctrico, $M(t)$, fue introducido por McCrum en 1967, y hoy en día es utilizado para el estudio de fenómenos de polarización de carga de espacio de materiales dieléctricos (efecto Maxwell-Wagner-Sillars, y polarización de electrodos) [49, 61, 116, 117]. El módulo eléctrico es análogo al módulo mecánico o elástico calculado a partir de un ensayo de relajación de esfuerzos. Bajo este contexto, el módulo eléctrico representa el proceso de relajación del campo eléctrico en el material bajo estudio, cuando el vector desplazamiento

eléctrico permanece constante. Lo anterior se puede describir matemáticamente a través de la siguiente integral de convolución:

$$\int_0^{\infty} M(\tau)\varepsilon(t - \tau)d\tau = t \quad (3.11)$$

En la ecuación 3.11, el módulo eléctrico (M) y la permitividad del material (ε) se expresan en función del tiempo (t), de tal manera que, aplicando la transformada de Fourier a dicha ecuación, se obtiene el módulo eléctrico complejo M^* en función de la frecuencia angular ω (ecuación 3.12). Siendo $\Phi(t)$ la función de respuesta dieléctrica (función de correlación) [58, 59].

$$M^*(j\omega) = M_{\infty} \left[1 - \int_0^{\infty} \left(-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right) e^{-j\omega t} dt \right] \quad (3.12)$$

También en la literatura se ha reportado que $M^*(j\omega)$ es el recíproco de la permitividad dieléctrica compleja, $\varepsilon_r^*(j\omega)$, lo cual se representa mediante las siguientes ecuaciones [116, 117]:

$$M^*(j\omega) = M' + jM'' \quad (3.13)$$

$$M^*(j\omega) = \frac{1}{\varepsilon_r^*(j\omega)} = \frac{1}{\varepsilon_r' - j\varepsilon_r''} = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} + j \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} \quad (3.14)$$

A partir de la ecuación 3.14, se deducen las expresiones matemáticas para la parte real y la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo. La ecuación 3.15 describe el cálculo de M' a partir de la permitividad eléctrica relativa compleja:

$$M' = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} \quad (3.15)$$

La ecuación 3.16 define a la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo, M'' .

$$M'' = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} \quad (3.16)$$

Las ecuaciones 3.15 y 3.16 se han utilizado para el estudio de los mecanismos de conducción eléctrica en materiales poliméricos. Aunado a lo anterior, el cálculo de la parte real y la parte imaginaria del módulo eléctrico complejo es una alternativa importante para el estudio de la relajación del fenómeno de la carga de espacio [116]. Se llevó a cabo un estudio de manera exploratoria para el cálculo de M' y M'' del PVB en forma de película delgada, con la finalidad de corroborar lo anterior. La figura 3.10 ilustra la parte imaginaria de la permitividad compleja (curva negra) para un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 1 MHz, a una temperatura constante de 150°C. Esta temperatura es mayor que el valor de la temperatura de transición vítrea reportado para el PVB. Para un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 3 kHz, se observa una caída de ε_r'' , que sigue un comportamiento del tipo $\varepsilon_r'' \propto 1/f$. A altas frecuencias (~ 0.3 MHz), se observa un pico disperso y de baja amplitud; este pico corresponde a la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB.

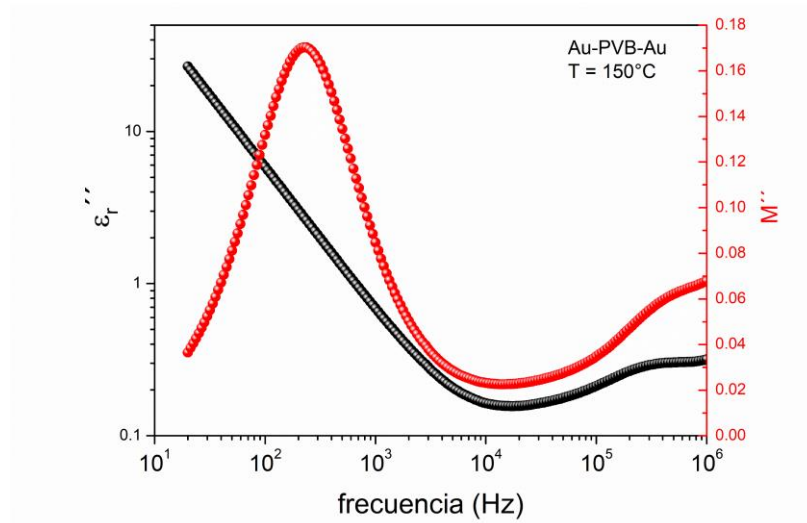


Figura 3.10. Espectro isotérmico de ε_r'' y M'' para el PVB, en función de la frecuencia.

A partir de las curvas de ε'_r y de ε''_r (ε'_r no se presenta por cuestiones de espacio), y utilizando las ecuaciones 3.15 y 3.16, se calculó el módulo eléctrico complejo. La figura 3.10 muestra el resultado obtenido para la parte imaginaria, M'' , en función de la frecuencia (curva roja). Para un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 3 kHz, se identifica un pico de mayor amplitud que el correspondiente a la transición vítrea. Este pico de gran amplitud se ha relacionado en otros trabajos al fenómeno de la carga de espacio [118, 119].

3.3.5 Corriente de descarga estimulada térmicamente (TSDC)

Las matrices poliméricas PVB y EC fueron caracterizadas mediante la técnica de corriente de descarga estimulada térmicamente, TSDC (*Thermally Stimulated Discharge Current*), con la finalidad de fortalecer la identificación y el estudio de la carga de espacio en dichas matrices. En esta técnica experimental, la transición vítrea se relaciona con el aumento de la movilidad molecular de dipolos eléctricos del material polimérico, y la carga de espacio con el atrapamiento y liberación de portadores de carga eléctrica dentro del volumen de material, y en la interfaz electrodo-polímero. De lo anterior se establece que, a partir de mediciones de TSDC, es posible determinar las contribuciones de ambos fenómenos y los mecanismos que los originan.

La figura 3.11 ilustra un esquema del protocolo de polarización convencional comúnmente utilizado en la técnica TSDC [43, 120, 121], el cual se lleva a cabo de la siguiente manera:

- La muestra bajo estudio se coloca entre dos electrodos que tienen una configuración de capacitor de placas paralelas.
- Se incrementa la temperatura del arreglo, hasta una temperatura T_p , por encima de la temperatura de transición vítrea del polímero.
- Una vez alcanzada la T_p , durante un intervalo de tiempo t_p , la muestra se “polariza” utilizando un campo eléctrico o voltaje V_p de corriente directa. Se

busca que los dipolos eléctricos se orienten con el campo eléctrico y portadores de carga eléctrica sean inyectados y atrapados en el volumen.

- Una vez transcurrido t_p , la muestra se enfría hasta una temperatura T_d (típicamente a temperatura ambiente). Durante el proceso de enfriamiento es importante mantener constante V_p .
- Al alcanzar la T_d , el V_p se retira y se cortocircuita la muestra durante un intervalo de tiempo t_d , denominado tiempo de depósito (se busca un equilibrio de cargas eléctricas y que sólo las “atrapadas” o “congeladas” contribuyan al valor de corriente eléctrica).
- Finalmente, se aplica una rampa de calentamiento constante (típicamente de 2 a 5°C/min) y se monitorea la corriente eléctrica generada en función de la temperatura, la cual se deberá a un proceso de orientación dipolar, y/o por carga de espacio.

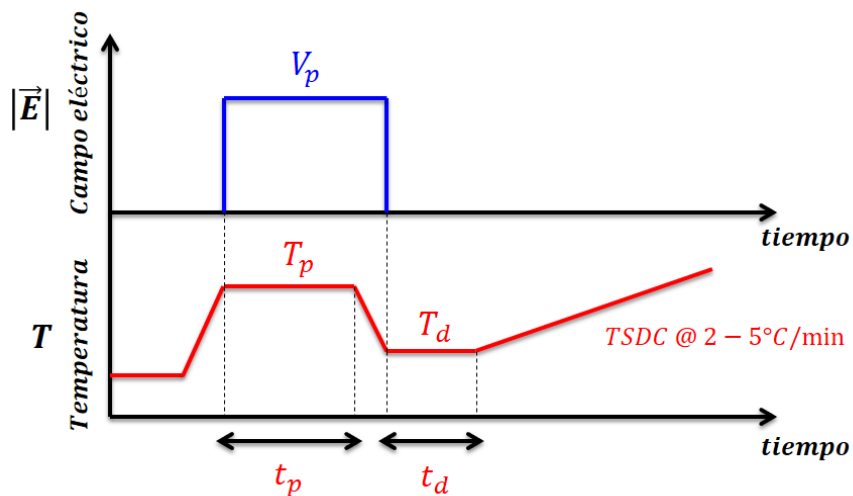


Figura 3.11. Protocolo de polarización convencional para el estudio de la TSDC.

La figura 3.12 representa el dispositivo experimental utilizado para el análisis TSDC. Es importante recalcar que la corriente estimulada térmicamente, no se obtiene aplicando una diferencia de potencial al circuito eléctrico, sino por la energía térmica aportada a la muestra, siendo importante la utilización de un dispositivo que permita medir corriente del orden de fA a pA. En este trabajo se

utilizó un electrómetro Keithley 6517B. Solamente se realizaron mediciones de TSDC para las matrices poliméricas PVB y EC. Para el caso de los materiales híbridos, se ha reportado en trabajos de la literatura [122], que debido a la presencia de nanopartículas metálicas las curvas obtenidas presentan un incremento de ruido importante, no permitiendo un análisis de manera confiable.

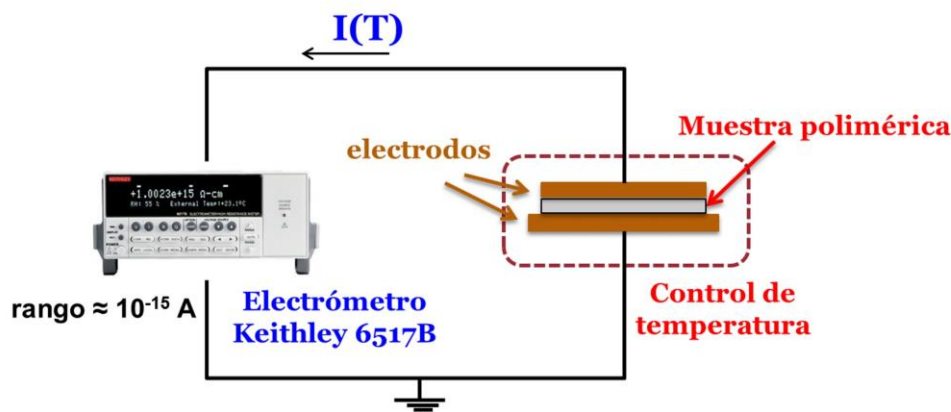


Figura 3.12. Esquema de la configuración experimental empleada para la TSDC.

La descripción de la metodología experimental y los principios físicos de cada técnica de caracterización utilizada, permitirán discutir de una manera precisa los resultados experimentales, buscando con esto llegar a concluir con el rigor científico apropiado. En los siguientes dos capítulos se presentan dichos resultados, que además permitirán establecer relaciones entre la estructura y las propiedades eléctricas de las muestras bajo estudio. Con el objetivo de proporcionar facilidad de lectura, los resultados se agrupan en dos capítulos. Por una parte, en el capítulo 4 se describe y discute lo obtenido del estudio de la estructura y morfología; y, por otra parte, en el capítulo 5 se presenta y discute lo obtenido a partir del estudio del comportamiento eléctrico y de la carga de espacio.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS DEL ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos del estudio de la caracterización de la estructura y morfología de las matrices poliméricas, PVB y EC, los respectivos materiales híbridos precursores Fe(II)-PVB y Fe(II)-EC, y los materiales híbridos sintetizados, PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃. Para una mejor comprensión y lectura, estos resultados se presentan en dos partes. En la primera parte, se describen y discuten los resultados obtenidos para el PVB, el Fe(II)-PVB y el PVB-Fe₂O₃. En la segunda parte, se describen los resultados correspondientes para la EC, la Fe(II)-EC y la EC-Fe₂O₃. Ambos resultados sirvieron de base para el posterior establecimiento de la relación estructura-propiedades eléctricas, lo cual se aborda en el capítulo 5. A continuación se muestra la tabla 4.1 con las técnicas de caracterización empleadas para el estudio de la estructura y morfología de cada uno de los materiales mencionados, cuyo orden corresponde a lo presentado en las siguientes secciones.

Tabla 4.1. Técnicas de caracterización del estudio de la estructura y morfología.

Material / Técnica	FTIR	XRD	DMA	DEA	TGA	TEM
PVB	•	•	•	•	•	
Fe(II)-PVB	•	•				
PVB-Fe ₂ O ₃	•	•	•	•	•	•
EC	•	•	•	•	•	
Fe(II)-EC	•	•				
EC-Fe ₂ O ₃	•	•	•	•	•	•

4.2 Resultados y discusión para el PVB

Los espectros obtenidos mediante FTIR fueron comparados con los resultados de otros trabajos de investigación reportados en la literatura, lo que permitió identificar los principales modos de vibración de los grupos químicos que constituyen la estructura de las cadenas poliméricas del PVB. La figura 4.1 muestra el espectro obtenido. En él se identifica una banda a 3486 cm^{-1} que corresponde a modos de vibración asociados al estiramiento de grupos OH; las bandas a 2956 cm^{-1} y 2871 cm^{-1} corresponden a modos de vibración de estiramiento asimétrico y simétrico de los grupos CH_2 y CH_3 , respectivamente, y otra banda a 1739 cm^{-1} atribuida a vibración por estiramiento del grupo C=O [123,124]. Estos resultados corroboran que los modos de vibración corresponden a una muestra de PVB.

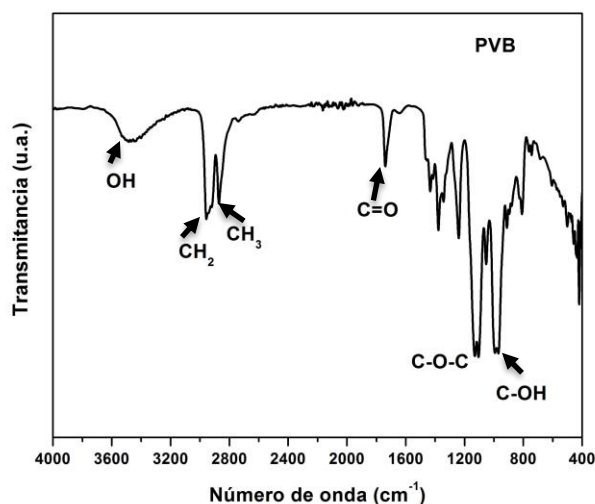


Figura 4.1. Espectro FTIR del PVB.

Además de corroborar que las muestras corresponden a una estructura de PVB, mediante FTIR se pueden identificar corrimientos o desplazamientos de las bandas que caracterizan al PVB, lo cual debe ser interpretado como una modificación en su estructura. Por lo anterior, la curva de la figura 4.1 fue utilizada

como sistema de referencia para el estudio de los materiales híbridos con matriz de PVB. Estos resultados se presentan en una sección posterior.

La figura 4.2 ilustra el patrón de difracción de rayos-X obtenido para el PVB. Para valores pequeños de 2θ (menores a 50°), se identifica un pico de pequeña amplitud que presenta gran dispersión. La forma de este pico es típica de materiales poliméricos amorfos, los cuales carecen de un ordenamiento 3D de largo alcance [123, 125]. Dicho de otra manera, en las muestras de PVB analizadas, se obtienen resultados que sugieren la ausencia de ordenamientos de largo alcance correspondientes a sistemas cristalinos.

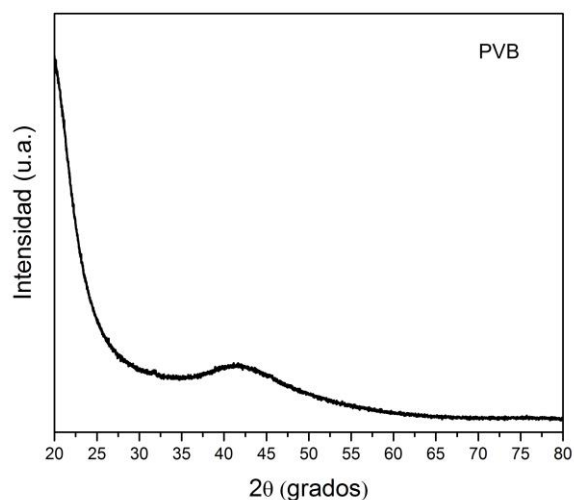


Figura 4.2. Difractograma para el PVB.

Las muestras también fueron analizadas mediante análisis mecánico dinámico o DMA, con la finalidad de caracterizar la manifestación mecánica de los fenómenos de relajación del PVB, en un intervalo de temperatura de 30 a 120°C . Los resultados obtenidos mediante DMA forman parte del estudio de la movilidad molecular asociada a los fenómenos de relajación en el PVB. La figura 4.3a presenta el gráfico de la parte real del E^* , en función de la temperatura, para tres valores de frecuencia (0.1, 1 y 10 Hz). Se observa un decremento de E' cuando se incrementa la temperatura, asociado a la manifestación mecánica de la

relajación principal del PVB, y relacionada con el fenómeno de la transición vítrea. Dicho proceso es ligado a un incremento considerable de la movilidad molecular cuando la temperatura aumenta (movimientos moleculares de largo alcance a $T \geq T_g$). A temperaturas mayores a 80°C , se identifica una región en la que E' permanece constante, pero sensible a la frecuencia. Esta región se identifica como “elastomérica”, presentándose a temperaturas superiores a la T_g , y es función del número de entrecruzamientos físicos generados entre las cadenas poliméricas del PVB [107].

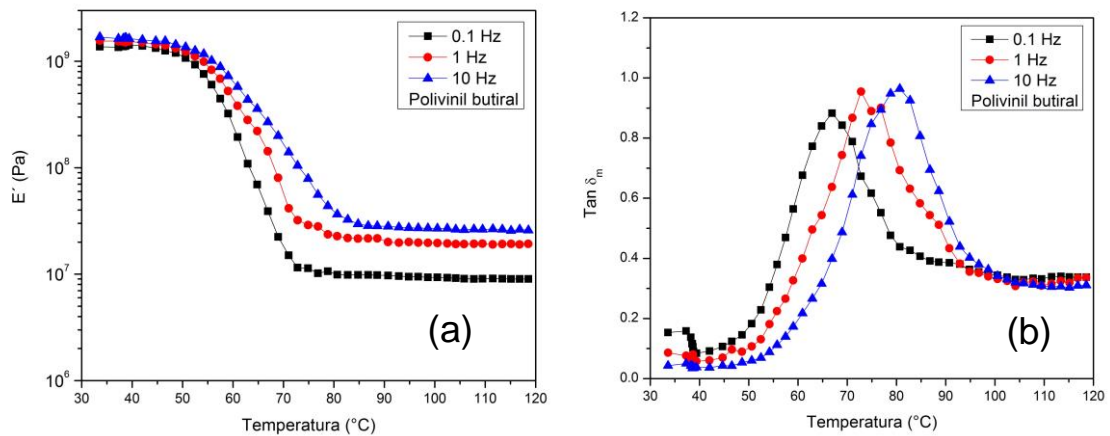


Figura 4.3. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes, para el PVB.

En la figura 4.3b, se muestra $\tan \delta_m$ en función de la temperatura para cada una de las frecuencias utilizadas. En estos gráficos, $\tan \delta_m$ es la relación entre la energía disipada y la energía almacenada por el PVB. Su cálculo se obtiene a partir de las magnitudes de E'' y E' : $\tan \delta_m = E''/E'$. En cada uno de los gráficos de la figura 4.3b, el máximo o “pico” de $\tan \delta_m$ corresponde a la máxima disipación de energía de la relajación principal del PVB. La temperatura a la que se presentan dichos picos son estimaciones del valor de la temperatura de transición vítrea, T_g . A medida que la frecuencia aumenta, los picos de $\tan \delta_m$ se desplazan hacia las altas temperaturas; esto indica que la relajación principal o transición vítrea del PVB es un proceso térmicamente activado [124]. Los valores

de T_g estimados, fueron de 67, 73 y 80°C, para las frecuencias de 0.1, 1 y 10 Hz, respectivamente; dichos valores son consistentes con lo reportado en la literatura por Reyes-Melo y colaboradores [124], y por Kirchberg y colaboradores [126].

Los resultados obtenidos mediante DMA son parámetros que caracterizan a la manifestación mecánica de la relajación principal del PVB. Para su manifestación eléctrica, estas muestras también fueron analizadas mediante DEA. Se busca recabar la mayor información posible de los fenómenos de relajación, los cuales juegan un papel importante en el estudio de su comportamiento eléctrico.

En la figura 4.4a se presentan los gráficos de la parte real de la ε_r^* , en un intervalo de temperatura de 20 a 130°C, para tres valores de frecuencia (20, 200 y 2000 Hz). A temperaturas menores a 50°C, las tres curvas de ε_r' son independientes de la temperatura y de la frecuencia. De 50 a 110°C, se observa que las tres curvas de ε_r' son monótonas crecientes y además dependientes de la frecuencia. Este incremento de ε_r' está asociado a la manifestación eléctrica de la relajación principal del PVB, y corresponde a un incremento en la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica, cuando la temperatura aumenta [51]. Por otra parte, a temperaturas mayores a 110°C, y para una frecuencia de 2000 Hz, la curva de ε_r' comienza a disminuir, lo cual se asocia con una disminución en la capacidad de almacenar carga eléctrica cuando la temperatura aumenta. En este mismo intervalo de temperatura, este efecto es menos pronunciado cuando la frecuencia disminuye, inclusive a 20 y 200 Hz las curvas siguen siendo monótonas crecientes.

En la figura 4.4b, se presentan los gráficos de $\tan \delta_e$ en función de la temperatura y para cada una de las frecuencias utilizadas en este análisis. En el intervalo de temperatura de 50 a 110°C, se observa para cada curva un pico de baja amplitud y de gran dispersión. Estos picos corresponden a la manifestación eléctrica de la relajación principal del PVB. A medida que se incrementa la frecuencia de análisis, el pico se desplaza hacia altas temperaturas, lo que corrobora que la

relajación principal del PVB es un proceso térmicamente activado, de manera análoga a lo obtenido mediante DMA.

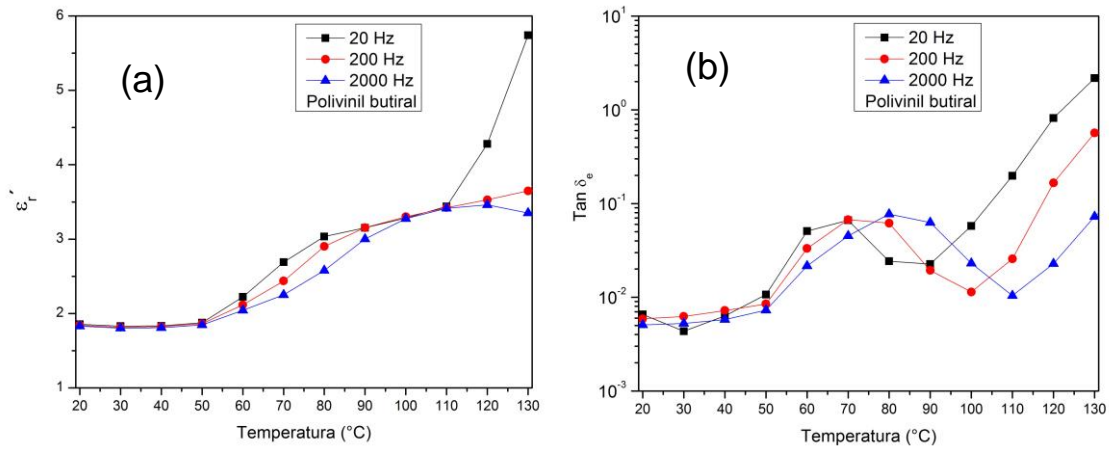


Figura 4.4. (a) ϵ_r' y (b) $\tan \delta_e$, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes, para el PVB.

Finalmente, las muestras de PVB también fueron estudiadas mediante TGA con la finalidad de determinar la temperatura de degradación del PVB por efecto de calentamiento y, como consecuencia, pierde sus propiedades. Se busca con este estudio, determinar si la concentración de aditivos químicos presentes en las muestras tiene un efecto importante en los resultados. En la figura 4.5 se presenta el termograma obtenido. Esta curva corresponde con lo reportado en la literatura [127]. Se identifica la temperatura de degradación, alrededor de 375°C, cuyos productos de descomposición corresponden principalmente a butiraldehído y ácido acético, debido a la degradación de las unidades butiral y acetato, respectivamente. A una temperatura mayor a 450°C la muestra se degrada completamente [127, 128]. No se detecta la presencia de agua, debido a que no se observó un descenso importante de pérdida en peso a la temperatura de ebullición (100°C). Esto es importante para las posibles aplicaciones industriales del PVB como aislante y dieléctrico.

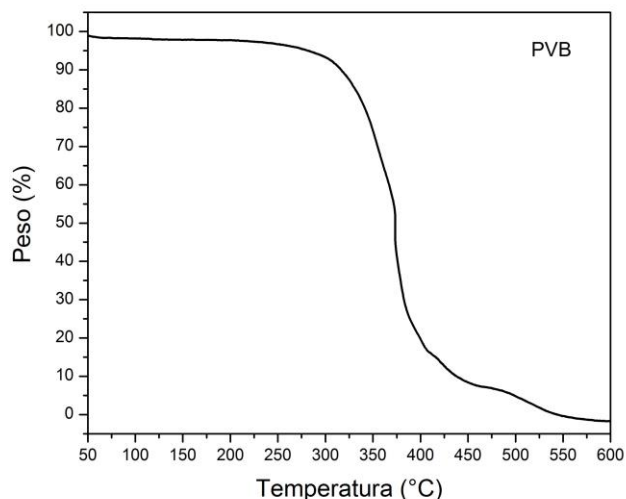


Figura 4.5. Termograma del PVB.

A manera de comentario final, se establece un aspecto importante a remarcar del estudio de la estructura y morfología para el PVB: la forma de las curvas ε'_r y $\tan \delta_e$ sugiere que diversos fenómenos eléctricos se presentan a temperaturas próximas entre sí. En consecuencia, dichos fenómenos se superponen, lo que hace necesario un análisis más detallado de los datos. Esta parte del estudio será abordado en el capítulo 5. En la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos concernientes al estudio de la estructura y morfología del material híbrido precursor Fe(II)-PVB, y del material híbrido PVB-Fe₂O₃.

4.3 Resultados y discusión para el material híbrido PVB-Fe₂O₃

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la estructura y morfología para el PVB-Fe₂O₃, y se compara con el material híbrido precursor PVB-Fe(II) y la matriz polimérica PVB, para su posterior discusión.

En lo que respecta a los resultados obtenidos mediante FTIR, en la figura 4.6 se compara el espectro del PVB con el material precursor PVB-Fe(II). En ella se identifica que las bandas correspondientes a los modos de vibración de los grupos químicos CH₂, CH₃, C=O y C-O-C no muestran desplazamiento alguno.

Este comportamiento es consecuencia de los iones de la sal precursora $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que no interactúan con estos grupos químicos de una manera importante. Por el contrario, los modos de vibración correspondientes a los grupos OH y C-OH, sí se ven afectados cuando se añade la sal precursora a la matriz polimérica de PVB. Este comportamiento se identifica de manera clara en la figura 4.6, donde bandas asociadas a estos grupos químicos tienen un deslizamiento hacia números de onda más bajos. Se sugiere que la sal precursora se disuelve completamente en el PVB, obteniéndose el material híbrido precursor Fe(II)-PVB. Este último aspecto es muy importante para obtener nanopartículas homogéneamente dispersas en la matriz polimérica de PVB.

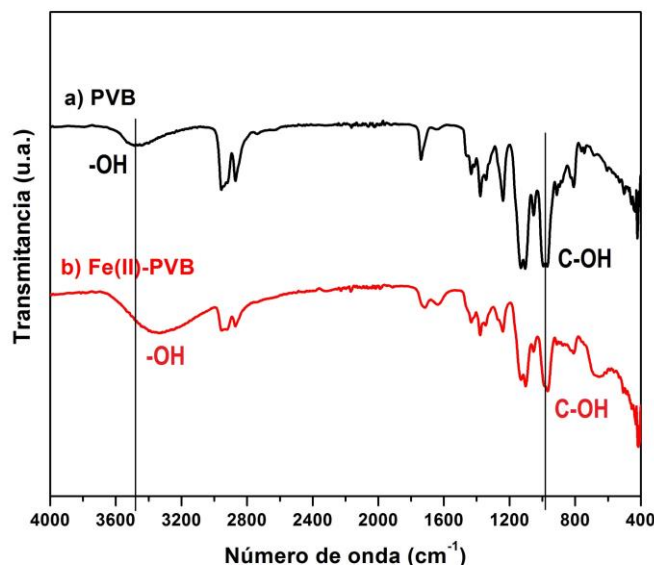


Figura 4.6. Comparativo entre el espectro FTIR del PVB y Fe(II)-PVB.

Por otra parte, las posibles interacciones existentes en el material híbrido, entre las nanopartículas de óxido de hierro y la matriz de PVB, se estudiaron también mediante FTIR. La figura 4.7 muestra el espectro obtenido para el material híbrido, comparándolo con los espectros de la matriz de PVB y del material precursor. Se identifica que, con excepción de las bandas correspondientes a los modos de vibración de los grupos químicos OH, las correspondientes a otros grupos químicos del PVB no sufren desplazamiento o corrimiento alguno.

Significa que las nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas en el material híbrido interactúan preferentemente con el PVB a través de sus grupos OH. Es decir, en el material híbrido precursor, los modos de vibración de los grupos OH y C-OH se modifican por la presencia de los iones de la sal precursora y, posteriormente, cuando el material precursor se somete al tratamiento químico para la síntesis de las nanopartículas, la estructura de dichas nanopartículas solamente interacciona con la matriz polimérica a través de los grupos OH.

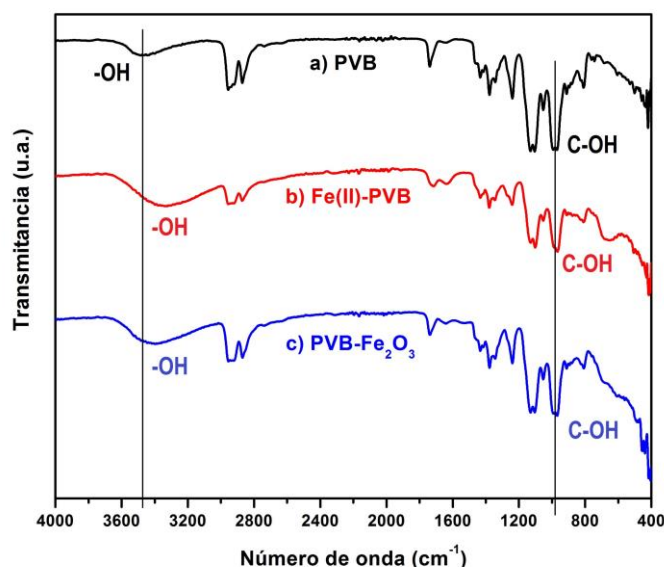


Figura 4.7. Los espectros FTIR correspondientes a PVB, Fe(II)-PVB y PVB-Fe₂O₃.

En lo que sigue se describen los resultados obtenidos mediante XRD y también mediante microscopía electrónica de transmisión, TEM. En la figura 4.8 se muestra un comparativo de los difractogramas mediante XRD, que corresponden a las muestras analizadas: PVB, Fe(II)-PVB, y FeCl₂·4H₂O. La figura 4.8a corresponde al difractograma para la matriz polimérica PVB, ya discutida en la figura 4.2. La figura 4.8b ilustra el correspondiente para el Fe(II)-PVB. En este diagrama se identifica un pico a 27° relacionado con la fase goethita (α -FeOOH) [12, 17, 129]. La presencia de este pico se explica debido a que existen las condiciones necesarias para formar peróxidos, producto del solvente utilizado, THF [130, 131]. Dicho solvente induce el proceso de síntesis de la goethita. Otro

aspecto importante es la ausencia de picos de difracción, asociado a la sal precursora $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, cuyo difractograma corresponde a la figura 4.8c.

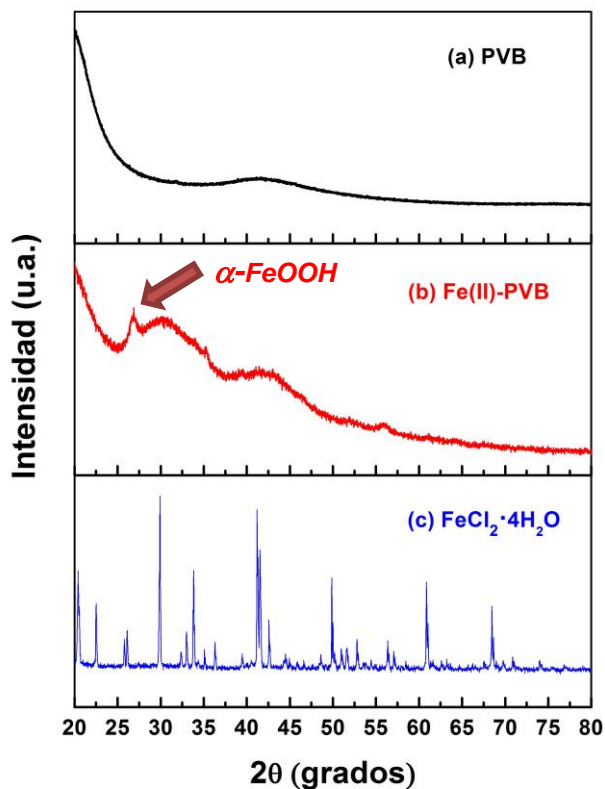


Figura 4.8. Difractogramas para (a) PVB, (b) Fe(II)-PVB, y (c) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

La comparación entre los difractogramas de la figura 4.8 muestra que la sal $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disolvió y, posteriormente, se oxidó parcialmente en la matriz de PVB. Estos resultados sugieren que los iones de Fe en el material precursor se encuentran, en su mayor parte, debidamente disueltos en la matriz de PVB, lo cual es un aspecto fundamental para la síntesis de nanopartículas de Fe_2O_3 . A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis detallado correspondiente a las muestras del material híbrido PVB- Fe_2O_3 .

Durante el tratamiento químico (segunda etapa, sección 3.2.2) del Fe(II)-PVB con H_2O_2 en condiciones alcalinas, se identificó un cambio de color de café oscuro a rojo cobrizo. Este hecho cualitativo, sugiere la formación de nanopartículas de

óxido de hierro embebidas en la matriz de PVB. Para corroborar este hecho, el material rojo cobrizo fue estudiado mediante XRD y TEM. La figura 4.9 presenta lo obtenido mediante XRD para una muestra pulverizada de PVB-Fe₂O₃ (figura 4.9a), y los patrones de difracción de dos fases de óxido de hierro, la maghemita (figura 4.9b), y la magnetita (figura 4.9c). Se identifican picos de difracción a 30.26°, 35.34°, 39.37°, 53.82°, 56.27° y 62.54°, correspondientes a los planos (220), (311), (320), (422), (511) y (440) de las estructuras cristalinas maghemita (figura 4.9b, JCPDS #39-1346) o magnetita (figura 4.9c, JCPDS #19-0629). No se aprecian de manera clara los picos de difracción correspondientes a las nanopartículas, puesto que son enmascarados por la fase amorfa que las rodea. El cambio de coloración en la muestra es un argumento adicional sugiriendo la presencia de nanopartículas de óxido de hierro en el material híbrido sintetizado.

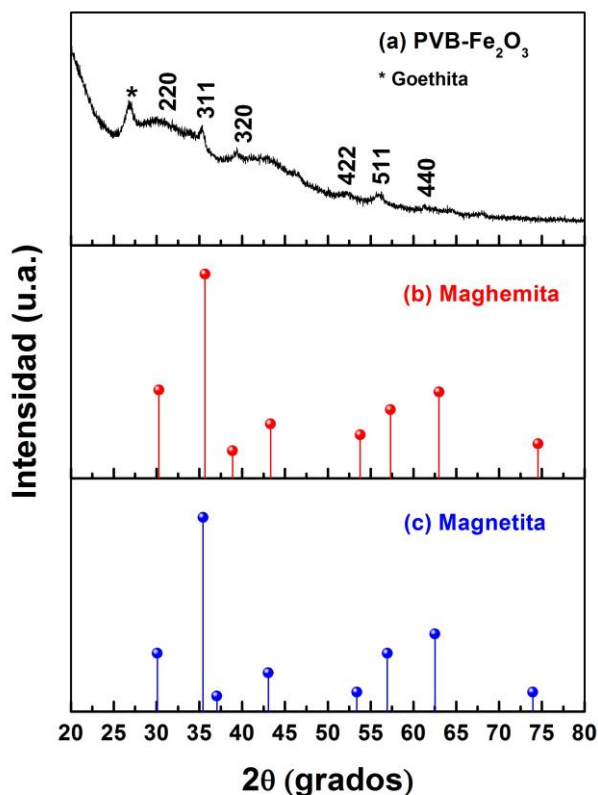


Figura 4.9. Difractograma para (a) PVB-Fe₂O₃, estándares de (b) maghemita, y (c) magnetita.

Posteriormente, las muestras de PVB-Fe₂O₃ se estudiaron mediante STEM y HRTEM. Las imágenes obtenidas mediante STEM (figura 4.10a) muestran un numeroso grupo de nanopartículas, presumiblemente de óxido de hierro, con una morfología cuasi-esférica. La estimación del tamaño característico de las nanopartículas de óxido de hierro se llevó a cabo mediante un análisis de imagen (software *Gatan Microscopy Suite*) en varias imágenes de diferentes zonas de las muestras analizadas. El histograma de frecuencias calculado muestra un tamaño característico promedio de 5 nm (figura 4.10b).

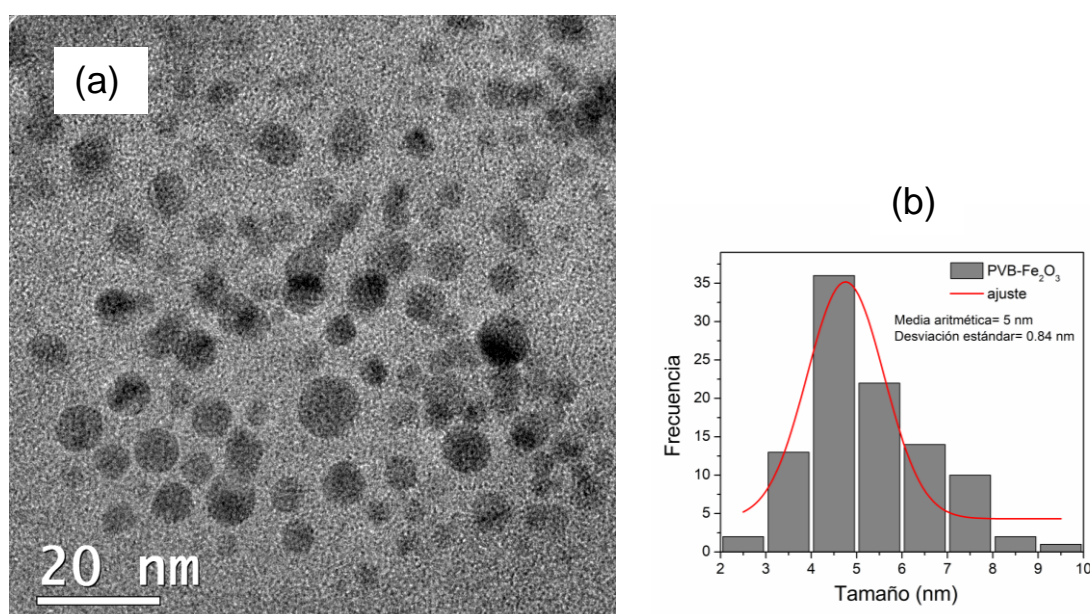


Figura 4.10. (a) Imagen STEM del PVB-Fe₂O₃, (b) distribución de tamaño de partícula.

Para identificar aspectos estructurales de la red cristalina de las nanopartículas presentes en la muestra de PVB-Fe₂O₃, se obtuvieron imágenes HRTEM, las cuales se ilustran en la figura 4.11. En esta figura se identifican líneas de enrejado bien definidas, pertenecientes a planos cristalográficos de las nanopartículas en cuestión. A partir de estas imágenes, se determinaron las distancias interplanares 0.37, 0.29 y 0.23 nm, valores que corresponden a los planos (210), (220) y (320), respectivamente [13, 132, 133], correspondientes a la estructura cristalina maghemita, lo cual es consistente con los resultados obtenidos mediante XRD.

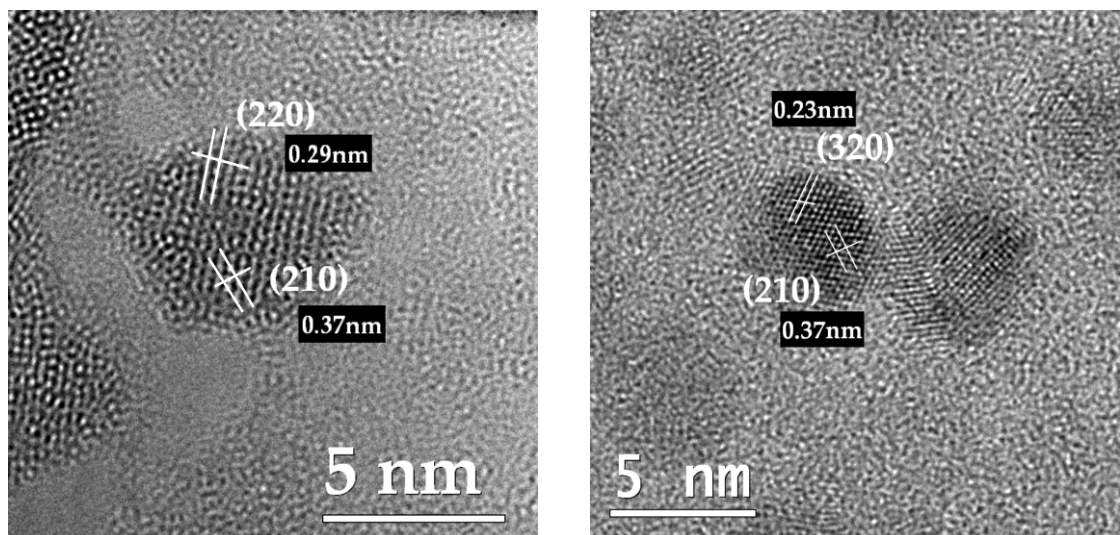


Figura 4.11. Imágenes HRTEM de diferentes zonas de análisis del PVB-Fe₂O₃.

Por otra parte, a partir de los resultados de XRD de la figura 4.9a, se calcularon las distancias interplanares, utilizando la ley de Bragg, $n\lambda = 2d \sin\theta$ [134]. Donde λ es la longitud de onda del haz incidente (radiación CuK α , $\lambda=1.5406$ Å), d es la distancia interplanar a calcular, θ es el ángulo entre el haz incidente y los planos de dispersión (en el difractograma 4.9a se toma como referencia el valor del ángulo donde se da un máximo o pico), y n es un número entero denominado orden de difracción ($n=1$). Las distancias interplanares reportadas en la literatura para las fases maghemita y magnetita, son muy similares a los valores calculados a partir de XRD y HRTEM, lo cual se muestra en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Índices de Miller y distancias interplanares: $d(\text{exp})$ calculada a partir de XRD para el PVB-Fe₂O₃; $d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ y $d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ de datos JCPDS. Distancias en nm.

hkl	$d(\text{exp})$	$d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$	$d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$
220	0.295	0.2953	0.2967
311	0.253	0.2517	0.2532
320	0.228	0.2316	-
422	0.170	0.1704	0.1714
511	0.163	0.1607	0.1615
440	0.148	0.1475	0.1484

Una vez que se caracterizó la composición, el tamaño, la morfología, y la distribución espacial de las nanopartículas de Fe_2O_3 en la matriz de PVB, se utilizaron muestras de material híbrido PVB- Fe_2O_3 para su caracterización mediante DMA y DEA, con la finalidad de determinar el efecto de las nanopartículas sobre el comportamiento reológico y eléctrico del PVB.

En la figura 4.12 se presentan las curvas de E' (figura 4.12a) y $\tan \delta_m$ (figura 4.12b) del comportamiento reológico del material híbrido PVB- Fe_2O_3 y la matriz PVB. Se muestra el cambio de la curva E' de la matriz polimérica PVB como resultado de la presencia de nanopartículas de Fe_2O_3 . Dicho de otra manera, la presencia de nanopartículas en la matriz de PVB modifica la manifestación mecánica de la relajación principal (transición vítrea). La curva E' del PVB- Fe_2O_3 , muestra que a medida que se incrementa la temperatura, el valor de E' decrece, de un valor casi constante de $\sim 1.4 \times 10^9$ Pa a un valor de $\sim 2.4 \times 10^7$ Pa. Este decremento de E' es menos pronunciado que el manifestado para el PVB, y está asociado a la manifestación mecánica de la relajación principal del PVB- Fe_2O_3 . A temperaturas inferiores a 55°C las mediciones de E' son muy similares, siendo ligeramente mayores las del PVB. Sin embargo, a temperaturas superiores a 55°C , la curva correspondiente al PVB- Fe_2O_3 es mayor a la del PVB, lo que se resume en una mejor estabilidad térmica del material híbrido.

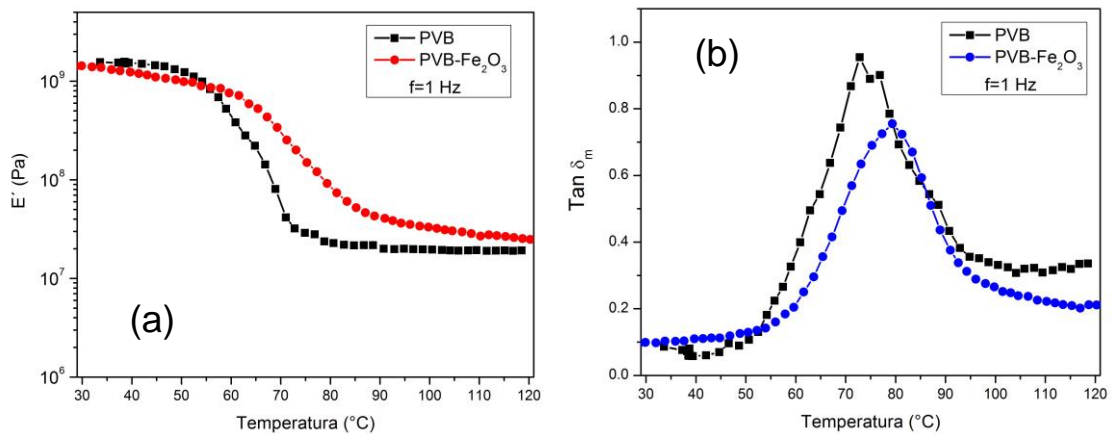


Figura 4.12. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$ en función de la temperatura, para el PVB y el PVB- Fe_2O_3 .

Entonces, considerando que el material híbrido está constituido por nanopartículas de Fe_2O_3 dispersas en la matriz polimérica de PVB, y que interactúan con grupos OH del PVB, el incremento de E' para el PVB- Fe_2O_3 puede asociarse a dos posibles escenarios: (i) se ha incrementado el número de interacciones físicas en esta región, (ii) las nanopartículas de Fe_2O_3 limitan el aumento de grados de libertad de las cadenas poliméricas. Una manera de cuantificar el efecto de las nanopartículas de Fe_2O_3 en la matriz de PVB es mediante el cálculo de su temperatura de transición vítrea, lo cual se llevó a cabo a partir de las curvas de la figura 4.12b. En esta figura se identifica de manera clara un incremento $T_g=80^\circ\text{C}$ para el PVB- Fe_2O_3 , en comparación a $T_g=73^\circ\text{C}$ de la matriz polimérica de PVB.

La figura 4.13 presenta las curvas obtenidas mediante DEA, correspondientes a la manifestación eléctrica de la relajación principal. Se puede apreciar en los gráficos de ϵ_r' y $\tan \delta_e$, un efecto de las nanopartículas de Fe_2O_3 sobre la manifestación eléctrica de los fenómenos de relajación de la matriz polimérica. Sin embargo, la forma de estas curvas sugiere la presencia de otros fenómenos de relajación, además de la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB. Por lo tanto, se requiere un análisis más preciso del comportamiento eléctrico de las muestras estudiadas, lo cual se discute en el siguiente capítulo.

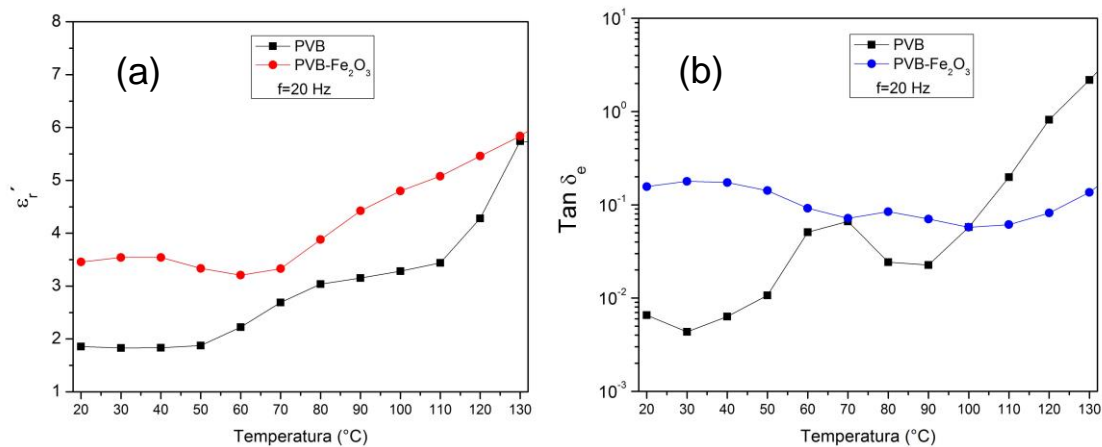


Figura 4.13. (a) ϵ_r' y (b) $\tan \delta_e$ en función de la temperatura, para el PVB y el PVB- Fe_2O_3 .

A manera de resumen para las manifestaciones mecánica y eléctrica de la transición vítrea, en la tabla 4.3 se presenta una comparativa de los valores estimados de la temperatura de transición vítrea (T_g) por DMA y DEA, para el PVB y el material híbrido PVB-Fe₂O₃.

Tabla 4.3. Temperatura de transición vítrea para el PVB y el PVB-Fe₂O₃.

Material / Técnica	T_g (DMA @ 1 Hz)	T_g (DEA @ 20 Hz)	T_g (Literatura)
PVB	73°C	70°C	69°C [126]
PVB-Fe ₂ O ₃	80°C	80°C	-----

Finalmente, en la figura 4.14 se presentan los termogramas obtenidos para el PVB-Fe₂O₃ y el PVB. La temperatura de degradación para el PVB fue de 375°C, y para el material híbrido es de alrededor de 200°C. A dicha temperatura se registra una pérdida en peso considerable (25%wt), lo cual se presume sea debido a las nanopartículas que actúan como lubricantes, aumentando la movilidad molecular y reduciendo la estabilidad térmica del PVB [126]. Adicional a lo anterior, a alta temperatura (500-600°C), se observa una cantidad de masa residual para el PVB-Fe₂O₃ (30%wt), atribuida presumiblemente a los residuos, que son en su mayor parte Fe₂O₃ que interacciona con el polímero.

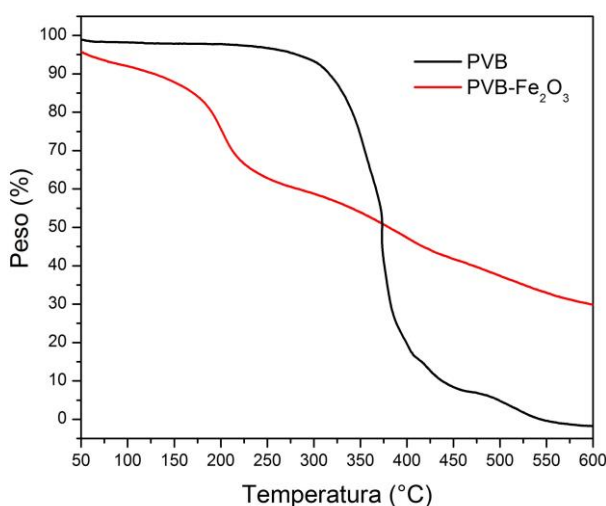


Figura 4.14. Termogramas para el PVB y el PVB-Fe₂O₃.

Los resultados obtenidos y discutidos para la matriz de PVB y el material híbrido sintetizado, constituyen una importante base de datos para establecer una correlación entre la estructura y la carga de espacio de ambos materiales. En la siguiente sección se presentan y discuten de una manera análoga, los resultados del estudio de la estructura y morfología para la etilcelulosa (EC) y el material híbrido sintetizado a base de esta matriz.

4.4 Resultados y discusión para la EC

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del estudio de la caracterización de la estructura y morfología para la matriz polimérica EC. La figura 4.15 presenta el espectro FTIR obtenido. En ella se identifican, bandas correspondientes a los diferentes modos de vibración de los principales grupos químicos que constituyen la estructura de las cadenas poliméricas de la EC.

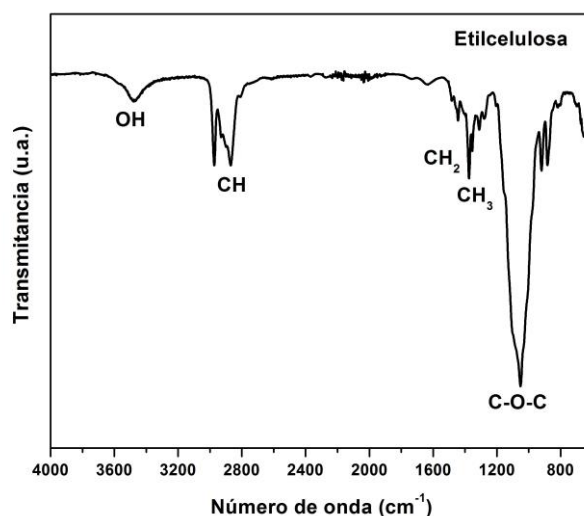


Figura 4.15. Espectro FTIR de la EC.

El gráfico de la figura 4.15 fue comparado con resultados de la literatura [135]. Se identifican los grupos químicos de la EC asociados a cada banda. La banda que se localiza a 3478 cm^{-1} corresponde a modos de estiramiento de los grupos OH, la banda localizada a 2973 cm^{-1} corresponde a modos de vibración de

estiramiento asimétrico CH, las bandas 1443 cm^{-1} y 1374 cm^{-1} son atribuidas a flexiones de los grupos químicos CH_2 y CH_3 , respectivamente, mientras que la banda a 1051 cm^{-1} es atribuida al estiramiento del éter cíclico C-O-C [135, 136].

Para identificar la presencia o ausencia de fases cristalinas en las muestras de EC, dichas muestras fueron analizadas mediante XRD. En la figura 4.16 se presenta el difractograma obtenido. Se identifican en esta figura tres picos extendidos a valores pequeños de 2θ (menores a 50°), lo cual es un resultado típico para los polímeros amorfos [137]. Aunado a lo anterior, en la literatura se ha reportado que la EC tiene la capacidad de formar cristales (carácter semicristalino) [138-140], lo cual no se logra identificar en la figura. La ausencia de cristales en la muestra de EC es consecuencia de la metodología utilizada para la manufactura de las películas delgadas.

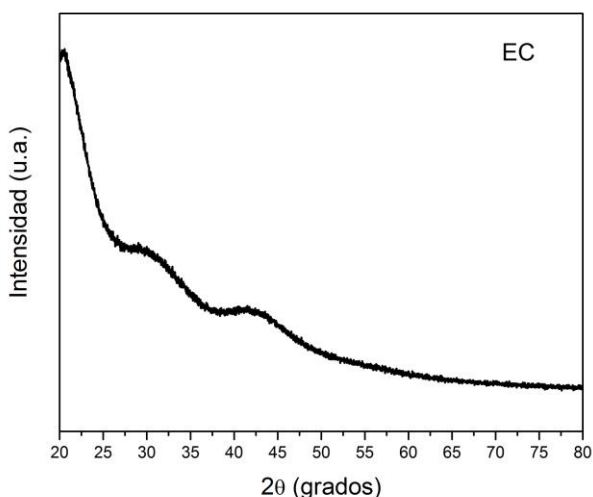


Figura 4.16. Difractograma para la EC.

En lo que respecta al estudio de la viscoelasticidad, las mediciones se llevaron a cabo mediante DMA y DEA, con el objetivo de determinar la manifestación mecánica y la manifestación eléctrica, respectivamente, de los fenómenos de relajación. Los resultados obtenidos por DMA se muestran en las figuras 4.17a y 4.17b, y corresponden a la dependencia en temperatura de E' y $\tan \delta_m$,

respectivamente, para tres frecuencias de sollicitación del estímulo mecánico aplicado. En la figura 4.17a se observa para las tres frecuencias analizadas, en el intervalo de temperatura de 20 a 100°C, $E' \approx 4 \times 10^8 \text{ Pa}$ (comportamiento similar al obtenido para PVB). En el intervalo de temperatura de 100 a 150°C, también para las tres frecuencias analizadas, a medida que se incrementa la temperatura, el valor de E' decrece, lo cual es menos pronunciado cuando la frecuencia aumenta. Esto corresponde a la manifestación mecánica de la transición vítrea de la EC, y se manifiesta en forma de un máximo o pico en el gráfico que describe la dependencia en temperatura de $\tan \delta_m$. A temperaturas superiores a la transición vítrea, de 150 a 180°C, $E' \approx 4 \times 10^5 \text{ Pa}$.

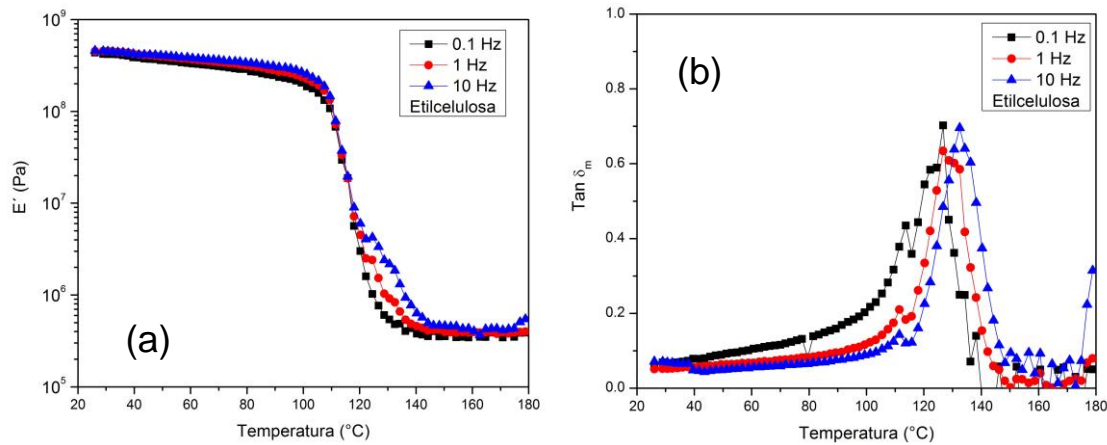


Figura 4.17. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes, para la EC.

En la figura 4.17b se identifica de manera clara que la T_g es función de la frecuencia, lo cual corrobora que la transición vítrea de la EC es un proceso térmicamente activado [141, 132]. La magnitud de la T_g para la EC a la frecuencia de 1 Hz corresponde a 129°C, lo cual es comparable con lo reportado por Davidovich-Pinhas y colaboradores ($T_g=130^\circ\text{C}$) [138, 139].

En lo que respecta a la manifestación eléctrica de los fenómenos de relajación que debe manifestar la EC, las muestras fueron analizadas mediante DEA para

tres frecuencias de sollicitación del estímulo eléctrico aplicado: 20, 200 y 2000 Hz. Los resultados obtenidos se muestran en las figuras 4.18a y 4.18b. Estas figuras corresponden, respectivamente, a los gráficos de la dependencia en temperatura de ε_r' y $\tan \delta_e$, entre 20 y 180° C. En las curvas de ε_r' de la figura 4.18a, en el intervalo de temperatura de 100 a 150°C, no se identificó evidencia de la manifestación eléctrica del fenómeno de la relajación principal de la EC. Este fenómeno sí se logró identificar mediante DMA, lo cual significa que eléctricamente se traslapan otros fenómenos eléctricos como la conducción iónica y la carga de espacio. A temperaturas mayores a 140°C las curvas ε_r' tienen un valor creciente cuando la temperatura aumenta; dicho incremento es más pronunciado a medida que la frecuencia disminuye. Esto significa un incremento en la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica.

A partir de la figura 4.18b, en las curvas de $\tan \delta_e$ no se identificó un valor máximo que pudiese ser utilizado como indicador de la manifestación eléctrica de la transición vítrea. Sin embargo, para temperaturas mayores a 120°C, las curvas de $\tan \delta_e$, tienden hacia un máximo absoluto. El incremento de $\tan \delta_e$ cuando la temperatura aumenta es más pronunciado cuando la frecuencia disminuye. Este comportamiento que define las curvas de ε_r' y $\tan \delta_e$ sugiere fenómenos correspondientes a procesos térmicamente activados [142].

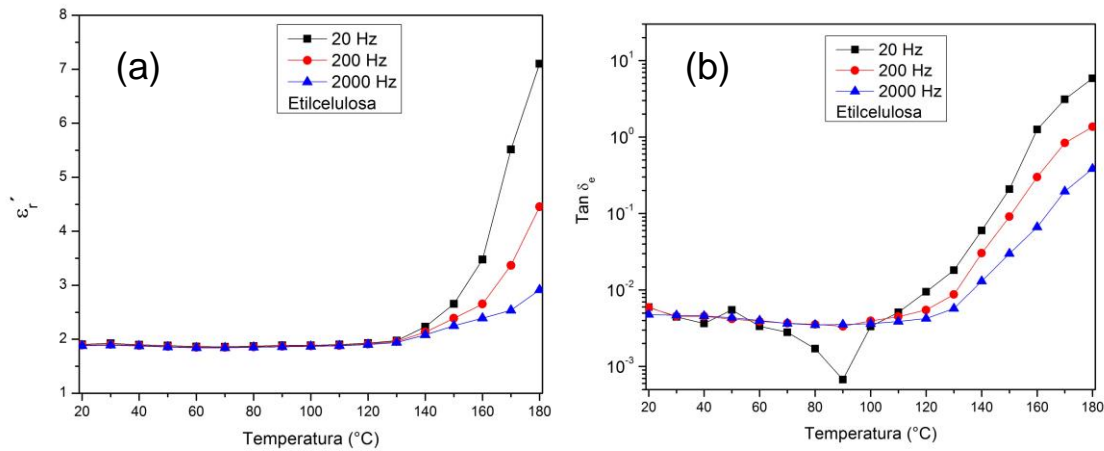


Figura 4.18. (a) ε_r' y (b) $\tan \delta_e$, en función de la temperatura y de tres frecuencias de análisis, para la EC.

Al igual que para el PVB, la EC también se estudió mediante TGA, con la finalidad de determinar la temperatura de degradación, e identificar la presencia de aditivos químicos. El resultado obtenido se presenta en la figura 4.19. Se identifica en esta curva, que la EC comienza a degradarse a 250°C (descomposición de aldehídos, alcoholes y peróxidos), y puede decirse que a 350°C la muestra se ha degradado de manera importante, lo cual significa una pérdida de su estructura y sus propiedades.

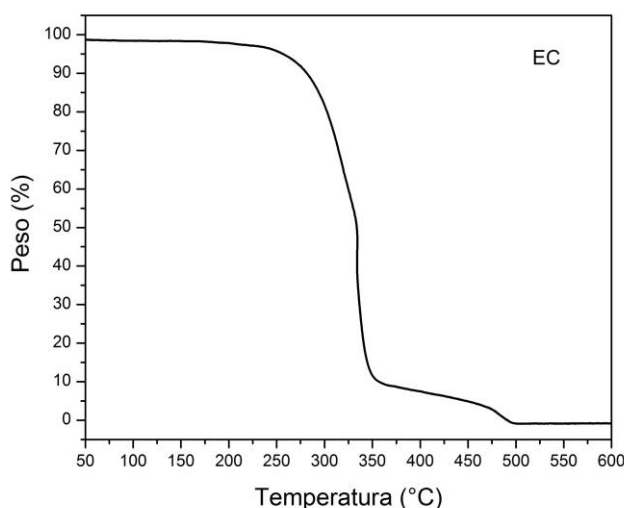


Figura 4.19. Termograma para la EC.

Una vez realizados los estudios concernientes de la estructura y morfología de la matriz polimérica de EC, se procedió a caracterizar tanto al material precursor como el material híbrido sintetizado. En la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos.

4.5 Resultados y discusión para el material híbrido EC-Fe₂O₃

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de la estructura y morfología para la EC-Fe₂O₃, y se compara con el material híbrido precursor Fe(II)-EC y la matriz polimérica EC. En la figura 4.20 se muestra el comparativo entre los espectros obtenidos mediante FTIR, para la EC y la Fe(II)-EC. En el

espectro de Fe(II)-EC (figura 4.20a) se identifica que los modos de vibración de los grupos químicos CH, CH₂, CH₃ y C-O-C no presentan ningún desplazamiento con respecto al espectro de la EC (figura 4.20b). Este resultado es consecuencia de los iones de la sal precursora añadida a la matriz EC, los cuales no interactúan de forma importante con estos grupos químicos. Contrariamente, los modos de vibración correspondientes a los grupos OH, sí se ven afectados cuando se añade la sal precursora a la EC. Esta afirmación se sustenta debido a que las bandas asociadas a los grupos OH tienen un deslizamiento o corrimiento hacia números de onda menores. Estos resultados corroboran la disolución de la sal FeCl₂·4H₂O en la EC para la obtención del material precursor Fe(II)-EC. Lo anterior es un aspecto importante para obtener una dispersión homogénea de nanopartículas de Fe₂O₃ en la matriz de EC.

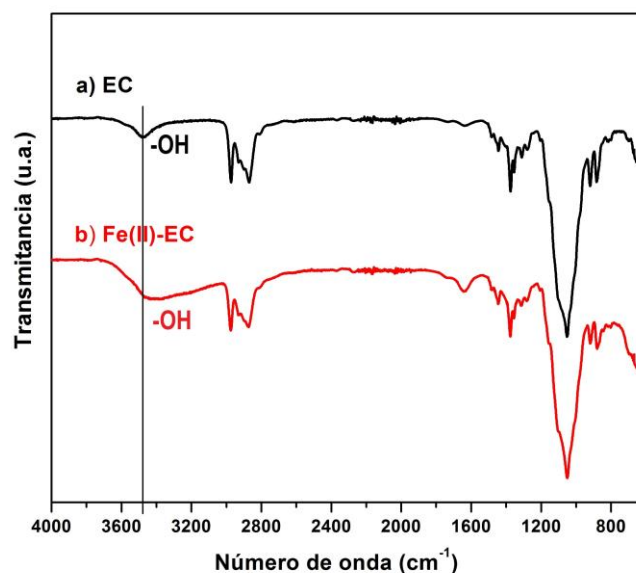


Figura 4.20. Comparativo entre el espectro FTIR de la EC y Fe(II)-EC.

Una vez manufacturadas las películas delgadas de material precursor, fueron sometidas al tratamiento químico necesario para la síntesis *in-situ* de nanopartículas de Fe₂O₃ en la matriz de EC. La película delgada de material híbrido obtenido fue analizada mediante FTIR, a fin de identificar las interacciones entre las nanopartículas sintetizadas y la matriz polimérica EC. La

figura 4.21 compara los espectros FTIR de la EC y la EC-Fe₂O₃. Se identifica, que con excepción de los modos de vibración de los grupos OH, prácticamente las otras bandas correspondientes a la EC no sufren ningún cambio. Esto significa que las nanopartículas de Fe₂O₃ sintetizadas deben interaccionar con la EC a través de dichos grupos OH.

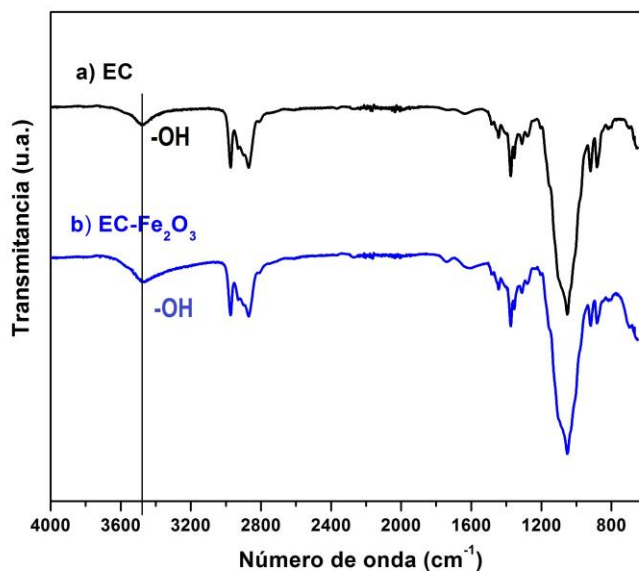


Figura 4.21. Los espectros FTIR correspondientes a la EC y la EC-Fe₂O₃.

Comparando los resultados obtenidos para la EC-Fe₂O₃ y el PVB-Fe₂O₃, se establece que, en ambos casos, las nanopartículas de Fe₂O₃ sintetizadas interaccionan con la matriz polimérica a través de grupos OH, lo cual es consistente con otros trabajos de investigación, donde se establece que dichas nanopartículas sintetizadas mediante coprecipitación poseen una capa superficial de hidróxidos de hierro [143, 144].

Después del análisis mediante FTIR, se llevó a cabo un estudio de XRD para ambas muestras. La figura 4.22a corresponde a la típica respuesta de la estructura amorfa de la matriz EC. La figura 4.22b presenta el difractograma del material precursor, Fe(II)-EC. La figura 4.22c es el difractograma para una muestra de cristales de FeCl₂·4H₂O.

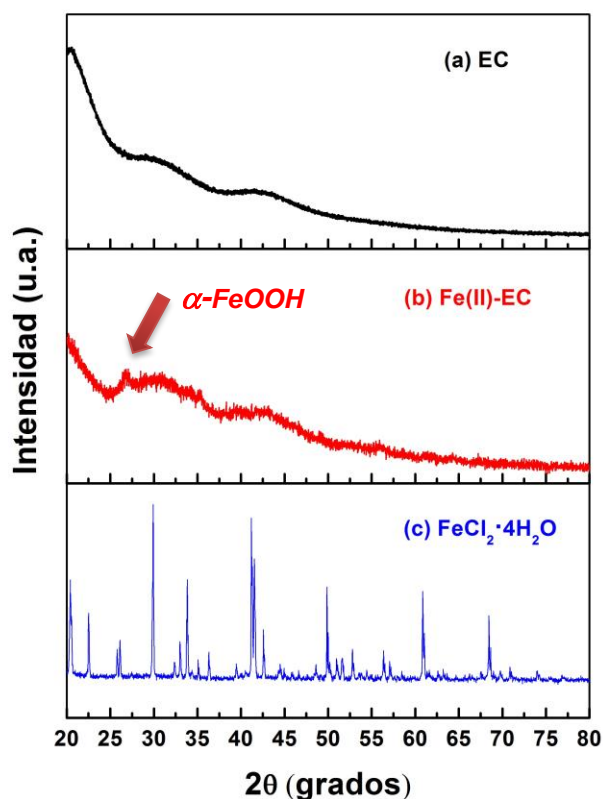


Figura 4.22. Difractogramas para (a) EC, (b) Fe(II)-EC, y (c) FeCl₂·4H₂O.

El difractograma de la figura 4.22b muestra un pico a 27° relacionado con la presencia de hidróxidos de hierro o fase goethita (α -FeOOH) [145], la cual es producto de la actividad del THF para promover la formación de peróxidos. No se identifican picos de difracción asociados a cristales de FeCl₂·4H₂O. La comparación entre las tres figuras sugiere que la sal precursora se disolvió en su mayor parte en la matriz EC, existiendo evidencia al obtenerse la fase α -FeOOH a partir de dicha sal precursora.

Después del tratamiento químico realizado sobre el material precursor Fe(II)-EC con H₂O₂ en condiciones alcalinas (etapa 2, sección 3.2.4), se observó un cambio de color. Este hecho sugiere la formación de nanopartículas de Fe₂O₃ embebidas en la matriz de EC. Para corroborarlo, el material híbrido en forma de película delgada con coloración “rojo cobrizo” también fue estudiado mediante XRD. La

figura 4.23 corresponde al difractograma obtenido, donde se identifican picos de difracción a 30.26° , 35.34° , 39.37° , 53.82° , 56.27° y 62.54° , pertenecientes a los planos (220), (311), (320), (422), (511) y (440). Estos picos corresponden a estructuras cristalinas de maghemita (figura 4.23b, JCPDS #39-1346) y de magnetita (figura 4.23c, JCPDS #19-0629).

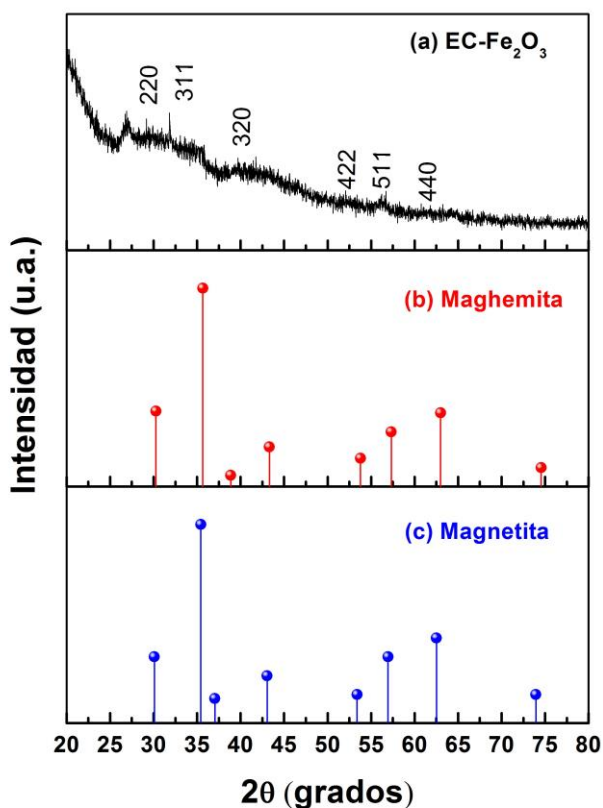


Figura 4.23. Difractograma para (a) $\text{EC-Fe}_2\text{O}_3$, estándares de (b) maghemita, y (c) magnetita.

A partir de los resultados de la figura 4.23a y utilizando la ley de Bragg, se llevó a cabo el cálculo de las distancias interplanares. Los valores calculados se presentan en la tabla 4.4, y se comparan con estándares para la maghemita y para la magnetita (JCPDS #39-1346 y JCPDS #19-0629, respectivamente).

Tabla 4.4. Índices de Miller y distancias interplanares: $d(\text{exp})$ calculada a partir de XRD para la EC- Fe_2O_3 ; $d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ y $d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ de datos JCPDS. Distancias en nm.

hkl	d (exp)	d ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	d (Fe_3O_4)
220	0.295	0.2953	0.2967
311	0.253	0.2517	0.2532
320	0.229	0.2316	-
422	0.170	0.1704	0.1714
511	0.162	0.1607	0.1615
440	0.148	0.1475	0.1484

Las muestras de la EC- Fe_2O_3 también fueron estudiadas mediante STEM. Una de las imágenes obtenidas se presenta en la figura 4.24. Se observa una aparente distribución homogénea de nanopartículas, presumiblemente de óxido de hierro, con una morfología cuasi-esférica. Estas partículas tienen un tamaño aproximado de 5 nm, lo cual se presume es un resultado esperado, ya que las condiciones de síntesis para este material híbrido siguen una metodología análoga a la utilizada para el material híbrido PVB- Fe_2O_3 , cuyas nanopartículas fueron sintetizadas con tamaños característicos similares.

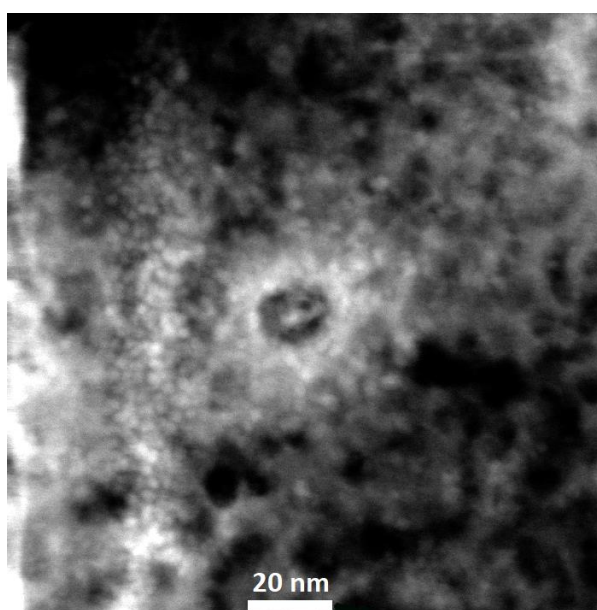


Figura 4.24. Imagen STEM de la EC- Fe_2O_3 .

A fin de caracterizar la red cristalina de las nanopartículas en la EC-Fe₂O₃, se obtuvieron imágenes mediante HRTEM. Los resultados se presentan en la figura 4.25. A partir de estas imágenes, se estimaron las distancias interplanares mostradas en la figura. Las distancias de 0.18, 0.23, 0.25 y 0.29 nm, corresponden a los planos (422), (320), (311) y (220), respectivamente, los cuales se asocian con la estructura cristalina de la maghemita [24, 132, 133]. Esto último es consistente con lo obtenido mediante XRD (tabla 4.4).

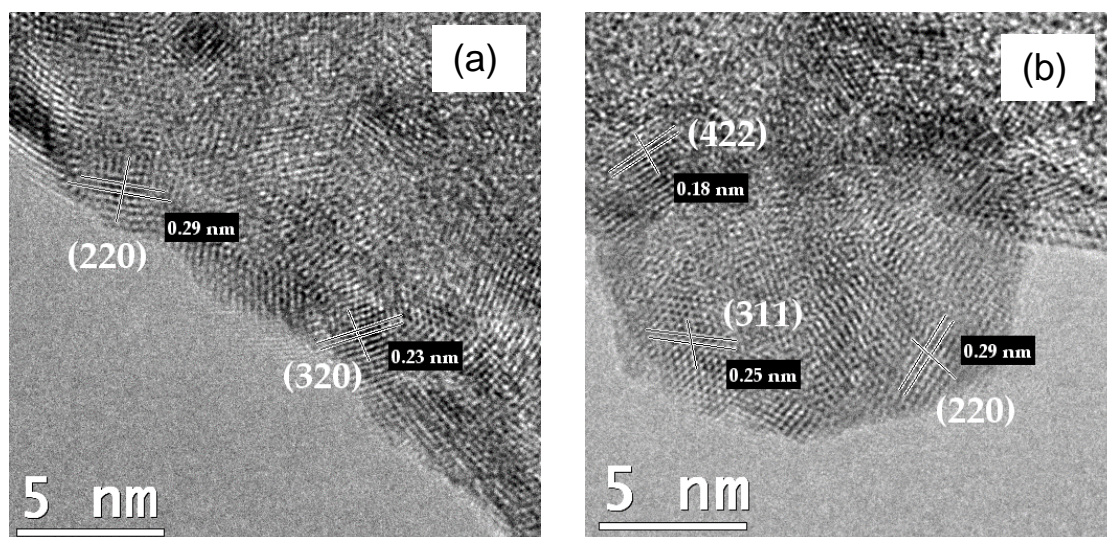


Figura 4.25. Imágenes HRTEM de la EC-Fe₂O₃, de diferentes zonas de análisis.

Muestras de material híbrido EC-Fe₂O₃ fueron caracterizadas mediante DMA y DEA. El objetivo principal es determinar la manifestación mecánica y la manifestación eléctrica de los fenómenos de relajación que presenta este material, e identificar el efecto que produce la presencia de nanopartículas de Fe₂O₃ en la matriz polimérica. Los resultados obtenidos mediante DMA se presentan en la figura 4.26. Estas curvas ilustran la dependencia en temperatura de E' (figura 4.26a) y $\tan \delta_m$ (figura 4.26b), en un intervalo de temperatura de 40 a 180°C, para una frecuencia de 1 Hz.

En la curva de E' que corresponde al material híbrido EC-Fe₂O₃, a medida que se incrementa la temperatura, el valor de E' decrece de $\sim 9 \times 10^7$ Pa a un valor de

$\sim 1.5 \times 10^6$ Pa. Este decremento de E' corresponde a la manifestación mecánica de la relajación principal del material híbrido EC-Fe₂O₃, la cual está asociada a su transición vítrea. A temperaturas mayores a 160°C, la curva E' muestra una tendencia a aumentar. Se presume pueda estar asociado a un fenómeno de cristalización fría inducida por las nanopartículas [138, 146], o bien, a interacciones físicas o químicas entre las cadenas poliméricas y las nanopartículas de Fe₂O₃. Sin embargo, se requerirían más estudios para corroborar este hecho de una manera más precisa. Al comparar la curva E' del material híbrido con la curva de la muestra EC, se observa que la forma de esta última se modifica de manera importante como consecuencia de la presencia de las nanopartículas en la matriz polimérica. Este efecto se corrobora en la figura 4.26b al comparar las curvas de $\tan \delta_m$ para ambas muestras, la del material híbrido y la matriz polimérica, en función de la temperatura.

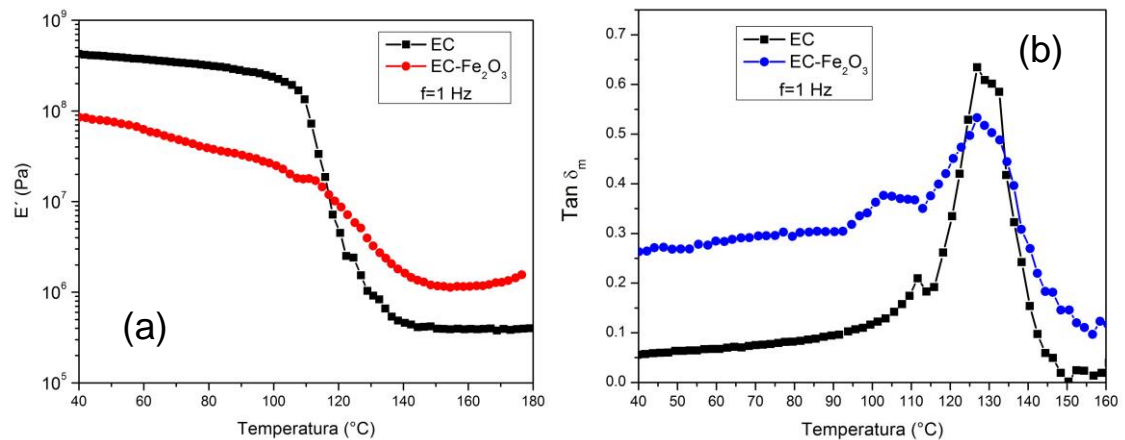


Figura 4.26. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$ en función de la temperatura, para la EC y la EC-Fe₂O₃.

En esta figura se estima para la EC-Fe₂O₃ un valor de la $T_g = 130^\circ\text{C}$. La amplitud y la dispersión de los picos es diferente. La presencia de las nanopartículas en la matriz de EC produce que su amplitud disminuya y su dispersión aumente, por lo tanto, la movilidad molecular es distinta. Además, para la muestra EC-Fe₂O₃ se identifica la presencia de un pico de relajación secundaria a una temperatura alrededor de 100°C. Este pico no se observa de manera clara en el gráfico de $\tan \delta_m$ que corresponde a la muestra EC. Se ha reportado en otros trabajos de

investigación [56, 147] la presencia de relajaciones secundarias en la EC, por debajo de la temperatura de transición vítrea, las cuales se asocian a cierto tipo de movilidad de corto alcance por parte de grupos químicos laterales de las cadenas poliméricas de la EC. De esta forma y a partir de los gráficos de la figura 4.26b, se puede establecer que la presencia de nanopartículas en la matriz de EC modifica tanto su relajación principal, como su relajación secundaria. Para sustentar este hecho con más rigor, se requerirían más estudios, lo cual se encuentra fuera del alcance de este trabajo.

Se llevó a cabo el análisis mediante DEA, cuyos resultados obtenidos se presentan en la figura 4.27, para la EC-Fe₂O₃ y la matriz EC. Los gráficos en (a) y (b) de esta figura corresponden a la dependencia en temperatura de ε_r' y $\tan \delta_e$, respectivamente, y representan la manifestación eléctrica de la relajación principal. Se observa que la forma de dichas curvas es afectada por la presencia de las nanopartículas en la matriz de EC. Sin embargo, en el rango de temperatura analizado (100-200°C) y a una frecuencia constante (20 Hz), resulta difícil identificar el fenómeno de la relajación principal. Razón por la cual, los resultados obtenidos mediante DEA se discuten con más detalle en el siguiente capítulo, bajo el marco del módulo eléctrico complejo.

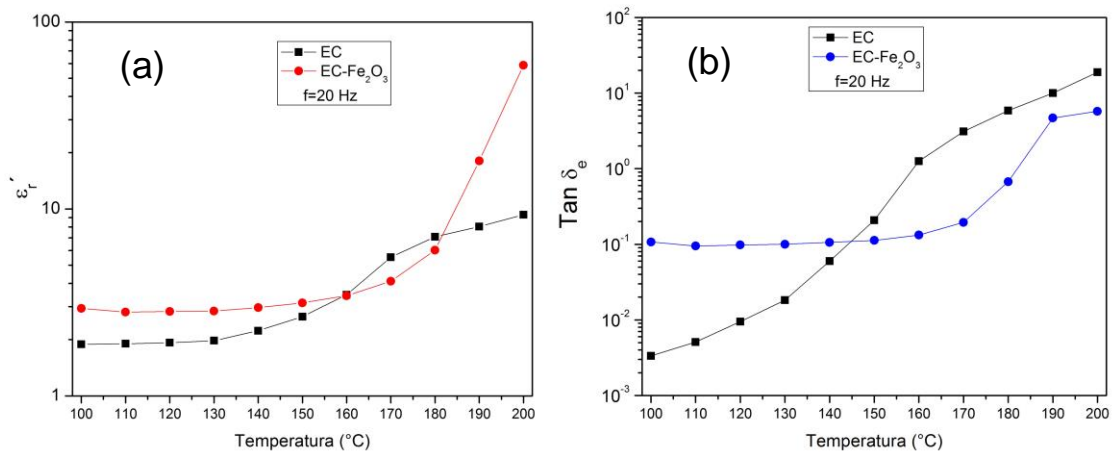


Figura 4.27. (a) ε_r' y (b) $\tan \delta_e$ en función de la temperatura para la EC y la EC-Fe₂O₃.

A manera de resumen, para lo derivado de los análisis por DMA y DEA, en la tabla 4.5 se presenta una comparativa de los valores estimados de la temperatura de transición vítrea para la EC y el material híbrido EC-Fe₂O₃. No fue posible estimar un valor de la T_g a partir de la caracterización por DEA.

Tabla 4.5. Temperatura de transición vítrea para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Material / Técnica	T_g (DMA @ 1 Hz)	T_g (DEA @ 20 Hz)	T_g (Literatura)
EC	129°C	-----	130°C [138, 142]
EC-Fe ₂ O ₃	130°C	-----	-----

Finalmente, se muestra en la figura 4.28 el resultado obtenido mediante TGA. Se identifica la temperatura a la cual comienza a observarse cierta degradación para la EC-Fe₂O₃, ~200°C; mientras que en el intervalo de 300-350°C existe una pérdida en peso considerable (~65%wt). A temperaturas más elevadas (450-600°C), se observa una cantidad de masa residual para la EC-Fe₂O₃ (~22%wt), que no está presente en la EC, y la cual debe estar relacionada con la cantidad de Fe presente en el material híbrido.

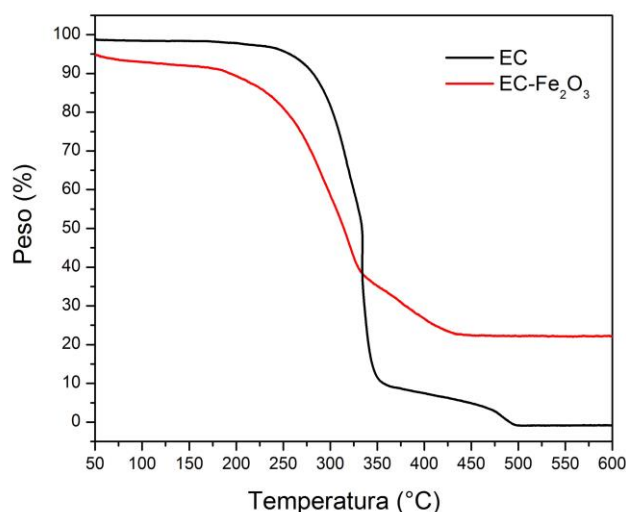


Figura 4.28. Termogramas para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Los resultados presentados y discutidos en este capítulo permiten establecer dos puntos importantes. En primer lugar: con el proceso de síntesis de nanopartículas *in-situ* en las dos matrices poliméricas, PVB y EC, se sintetizaron películas delgadas de espesor $\sim 20\ \mu\text{m}$, donde las nanopartículas de óxido de hierro se distribuyen espacialmente de tal manera que las aglomeraciones son mínimas. Las técnicas de caracterización empleadas para el estudio del PVB- Fe_2O_3 y la EC- Fe_2O_3 revelan que las nanopartículas presentan dos fases de óxido de hierro, maghemita y magnetita; además, la interacción entre dichas nanopartículas y la correspondiente matriz polimérica es a través de una interfaz FeOOH . En segundo lugar: mediante análisis mecánico dinámico y análisis eléctrico dinámico se identificaron la manifestación mecánica y la manifestación eléctrica de los fenómenos de relajación, en un intervalo de temperatura alrededor de su temperatura de transición vítrea. Para la manifestación eléctrica, además de la transición vítrea, se sugiere están presentes otros fenómenos eléctricos, como la carga de espacio y la conducción iónica. A partir de las curvas de la parte real y de la parte imaginaria de la permitividad eléctrica relativa compleja, se identifica de una manera cualitativa que la transición vítrea y la carga de espacio se manifiestan a temperaturas muy próximas entre sí, por lo que se superponen. Debido a lo anterior, se llevó a cabo un estudio más detallado del comportamiento eléctrico de los dos materiales híbridos, lo cual se presenta y discute en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO 5

LA CARGA DE ESPACIO EN MATERIALES HÍBRIDOS

5.1 Introducción

A partir de las curvas ε'_r y $\tan \delta_e$ no fue posible identificar de manera clara cuántos y cuáles son los fenómenos de relajación eléctrica que definen a dichas curvas. Para tal efecto, se tomaron en cuenta trabajos de investigación reportados en la literatura [45, 49, 116, 117, 119, 122], donde se establece para materiales poliméricos analizados mediante DEA, y alrededor de la T_g , la presencia de diversos fenómenos eléctricos manifestados a temperaturas próximas entre sí. Tales fenómenos son la manifestación eléctrica de la transición vítrea, la carga de espacio y la conducción iónica. En este capítulo se describen y discuten los resultados con los cuales se identificó el fenómeno de carga de espacio, logrando diferenciarlo, además, de fenómenos eléctricos vecinos (transición vítrea y conducción iónica). Este estudio se realizó para los dos materiales híbridos sintetizados, PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃. También fue necesario analizar las matrices poliméricas PVB y EC.

Un análisis más detallado de lo obtenido mediante DEA consiste en calcular el módulo eléctrico complejo, $M^* = \frac{1}{\varepsilon_r^*} = M' + jM''$, a partir de las curvas ε'_r y ε''_r . Para la obtención de M' y de M'' se tomaron en cuenta los fundamentos teóricos descritos en el capítulo 2 y la metodología propuesta en el capítulo 3.

Paralelo al cálculo de M' y M'' , las matrices poliméricas PVB y EC fueron caracterizadas en lo referente a sus corrientes transitorias, y también mediante la técnica de corrientes termoestimuladas. A través de dichas técnicas, se identificó la posibilidad de la inyección de portadores de carga eléctrica, bajo la

acción de un voltaje aplicado, lo que a la postre puede llegar a generar en el volumen de material, acumulación de carga eléctrica (carga de espacio).

Con el objetivo de proveer facilidad de lectura a este capítulo, su contenido se estructuró de la siguiente manera: en primer lugar se presenta y discute los resultados obtenidos para la matriz polimérica PVB; en segundo lugar lo correspondiente al material híbrido PVB-Fe₂O₃; en tercer lugar los resultados de la matriz EC, y finalmente lo obtenido para el material híbrido EC-Fe₂O₃. En la tabla 5.1 se presentan las técnicas empleadas para el estudio del comportamiento eléctrico de los materiales bajo estudio, cuyo orden de aparición corresponde a lo presentado en las siguientes secciones.

Tabla 5.1. Técnicas de caracterización para el estudio del comportamiento eléctrico.

Material / Técnica	Corriente transitoria	DEA	TSDC
PVB	•	•	•
PVB-Fe ₂ O ₃	•	•	
EC	•	•	•
EC-Fe ₂ O ₃	•	•	

5.2 Resultados y discusión para la matriz PVB

En este apartado se presentan los resultados del estudio del comportamiento eléctrico para el PVB. Se describen las curvas obtenidas de las corrientes transitorias, $I(t)$. A partir de estas curvas, se construyen gráficos de tipo corriente vs voltaje, para identificar los mecanismos de conducción eléctrica en el material. Enseguida, se presenta lo obtenido por DEA, con lo cual se llevó a cabo un primer intento para la identificación de los fenómenos eléctricos que deben definir a las curvas de corrientes transitorias. Posteriormente, los resultados mediante DEA fueron analizados bajo el marco teórico del módulo eléctrico complejo, M^* . Finalmente, para corroborar los fenómenos eléctricos presentes en el PVB, se empleó la técnica TSDC.

5.2.1 Corrientes transitorias del PVB

Las corrientes transitorias, conocidas en la literatura como corrientes de carga y descarga [86, 89], fueron obtenidas de acuerdo con el protocolo descrito a continuación. Se utilizó una película delgada con un diámetro de 20 mm y un espesor de 20 μm . A temperatura ambiente, se aplicó un estímulo siguiendo la forma de una función escalón de 100 V, durante un intervalo de tiempo de 60 s. Transcurridos estos primeros 60 s, se incrementó el escalón de voltaje a una magnitud de 200 V durante 60 s. Se continuó con este protocolo modificando el escalón de voltaje con incrementos de 100 V, hasta alcanzar los 600 V. Durante el tiempo de medición se registró la curva $I(t)$, lo cual se ilustra en la tabla 5.2. El mismo protocolo fue utilizado para el análisis de la matriz EC.

Tabla 5.2. Protocolo utilizado para la medición experimental de las corrientes transitorias.

Material	100 V		200 V		300 V		400 V		500 V		600 V	
	0 s	60 s	60 s	120 s	120 s	180 s	180 s	240 s	240 s	300 s	300 s	360 s
PVB		X		X		X		X		X		X
EC		X		X		X		X		X		X

La figura 5.1 presenta las curvas $I(t)$, las cuales describen el fenómeno de polarización para los voltajes aplicados. Para el voltaje de menor magnitud (100 V), la curva presenta un máximo de corriente eléctrica de ~ 3 nA. Dicho máximo tiende a disminuir a medida que transcurre el tiempo. Este comportamiento es típico de materiales poliméricos [148, 149], y está relacionado principalmente con la orientación de sus dipolos eléctricos cuando se aplica un voltaje que genera un campo eléctrico. Se observa para el voltaje de 200 V, una curva $I(t)$ de forma similar pero desplazada globalmente hacia corrientes eléctricas mayores. Esta tendencia, se mantiene para las curvas $I(t)$ de los voltajes restantes. Aunado a lo anterior, para $V \geq 300\text{V}$, las correspondientes curvas también cambian de forma significativa, lo cual está relacionado con una contribución a la corriente eléctrica,

adicional a la contribución asociada al proceso de orientación dipolar. En general, las curvas $I(t)$ mostradas en la figura 5.1 tienen formas que son similares a las reportadas en la literatura para materiales poliméricos utilizados como aislantes eléctricos o dieléctricos, tal es el caso del PVA, PE, PET y PEN [148-152].

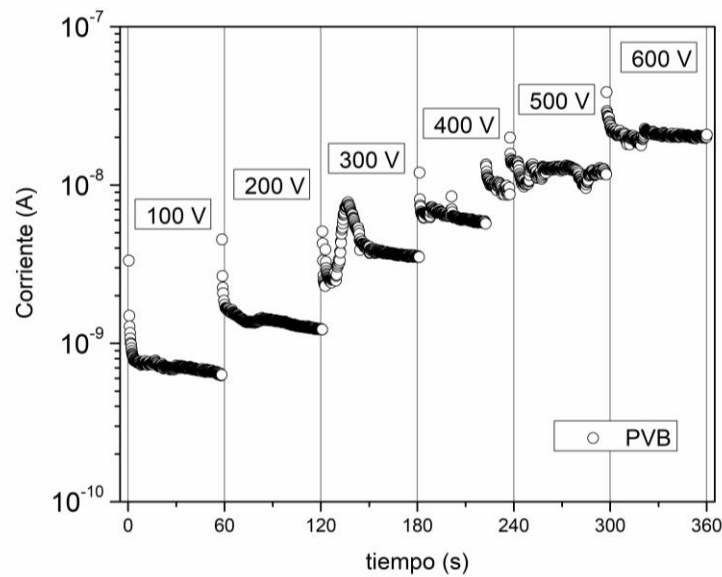


Figura 5.1. Corriente vs tiempo para el PVB, a diferentes niveles de voltaje.

Tomando en cuenta la forma de las curvas $I(t)$, existen numerosos trabajos en la literatura para materiales poliméricos [152], que asumen un decaimiento exponencial de la corriente cuando el tiempo se incrementa. Dicho decaimiento puede interpretarse de una manera análoga, por un circuito eléctrico conformado por una resistencia R y un capacitor C en paralelo, equivalente a lo que se describió en el análisis DEA (sección 3.3.3) [153, 154]. Sin embargo, este modelo tiene la desventaja de asociar el decremento de la curva $I(t)$ con un solo proceso o mecanismo de orientación dipolar, el cual es representado por una constante de tiempo ($\tau = RC$). Ésta se puede relacionar con un solo tiempo de relajación de los dipolos eléctricos, contraria a los polímeros que presentan una distribución estadística de tiempos de relajación, $G(\tau)$ [155]. Como consecuencia, si las curvas $I(t)$ son función de más de un tipo de fenómeno eléctrico (manifestación

eléctrica de la transición vítrea, carga de espacio, o conducción iónica), entonces el modelo de decaimiento exponencial no es el apropiado para interpretarlas.

La presencia del fenómeno de la carga de espacio en un material polimérico puede estar relacionado a un proceso de inyección de portadores de carga eléctrica. Considerando esto, se llevó a cabo un análisis de las curvas de la figura 5.1, para identificar los mecanismos de conducción eléctrica. Los resultados obtenidos se describen y discuten en la siguiente sección.

5.2.2 Mecanismos de conducción eléctrica del PVB

Para identificar los mecanismos de conducción en el PVB, se utilizaron las curvas $I(t)$ de la figura 5.1, utilizando el protocolo descrito a continuación. A partir de dichas curvas, se formaron parejas de datos (V, I) , a un tiempo constante de 60 s para cada escalón de voltaje. Con este conjunto de datos, se construyó un gráfico I vs V (figura 5.2a). Los datos de I y V fueron transformados a campo eléctrico, E , y densidad de corriente eléctrica, J , respectivamente; para tal efecto, se tomó en cuenta la geometría o configuración (área A y espesor d). Se construyó una representación gráfica de la densidad de corriente ($J = I/A$) en función del campo eléctrico aplicado ($E = V/d$), figura 5.2b. Los valores resultantes fueron ajustados a una ley de potencia [149, 156], que se expresa mediante la ecuación 5.1. Si $n = 1$, la ecuación toma la forma de la ley de Ohm, y el parámetro k define la conductividad del material; pero si $n \neq 1$, k es una constante sin significado físico. La finalidad de este ajuste es determinar si existe un comportamiento óhmico por parte del material, o se desvía de dicho comportamiento.

$$J = kE^n \quad (5.1)$$

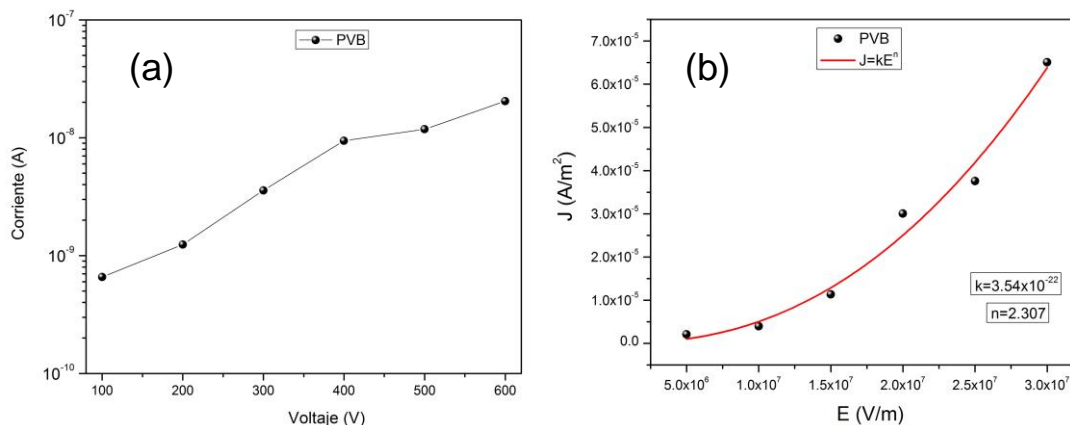


Figura 5.2. (a) Curva corriente vs voltaje para el PVB, y (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (PVB).

En la curva bajo análisis (figura 5.2b), el valor calculado para k fue de 3.54×10^{-22} , y el exponente $n = 2.307$. La magnitud calculada para n revela que los datos tienen una desviación importante respecto a la ley de Ohm. Esta desviación se relaciona con fenómenos de conducción eléctrica controlados por la interfaz electrodo-polímero [75, 76, 149], y con fenómenos de conducción controlados por portadores de carga al interior del material, identificados como fenómenos controlados por el volumen [75, 79, 150]. Sin embargo, no es posible identificar con precisión cuáles son estos mecanismos de conducción.

Como solución a lo anterior, se recurrió al apoyo de los modelos físicos descritos en el capítulo 2, y resumidos en la figura 2.13. Cada uno de estos modelos tiene una representación gráfica cuyos ejes cartesianos $x - y$ son función de los datos V e I respectivamente. La comparación de las curvas teóricas calculadas para cada uno de los modelos, con las respectivas curvas experimentales, se utilizó como criterio de base para identificar los mecanismos de conducción del PVB.

Para ajustar al modelo de Schottky los resultados de la figura 5.2a, se calculó el logaritmo natural de la densidad de corriente, $\ln(J)$, y la raíz cuadrada del campo eléctrico, \sqrt{E} . A partir de estos datos se construyó la figura 5.3. En esta figura se observa el ajuste de los datos a la ecuación 2.17, lo cual significa que además

del mecanismo de Schottky, coexisten otros mecanismos de conducción que contribuyen a la corriente eléctrica medida. Entre estos mecanismos sin duda se debe encontrar la orientación de los dipolos eléctricos permanentes.

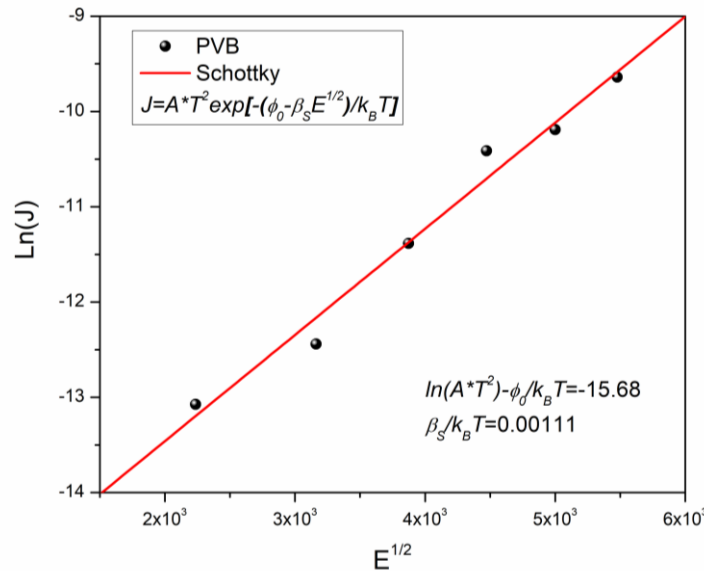


Figura 5.3. Gráfico de Schottky para el PVB.

El modelo de Schottky establece que la densidad de corriente, J , es función de la inyección de portadores de carga eléctrica a través de la interfaz electrodo-PVB. De acuerdo con los gráficos de $I(t)$ (figura 5.1), se sugiere la posibilidad de que portadores de carga eléctrica (electrones) a voltajes iguales o mayores a 300 V, sean inyectados al polímero a través de la interfaz.

Otro aspecto importante por resaltar a partir de la figura 5.3, es que cada punto representa a una sola curva $I(t)$. Para los escalones de voltaje de 100 y 200 V, las curvas tienen forma similar y son monótonas decrecientes. No se puede afirmar lo mismo para los escalones de voltaje restantes, cuyas curvas tienen formas diferentes. En base a lo anterior, para los voltajes 100 y 200 V se puede establecer que no hay evidencia de acumulación de carga eléctrica. Dicho de otra manera, a temperatura ambiente y para estos voltajes, la posible inyección de portadores de carga eléctrica a través de los electrodos es nula. En

consecuencia, los portadores de carga eléctrica no son atrapados en el volumen del polímero (no se manifiesta el fenómeno de carga de espacio). Sin embargo, no se puede afirmar lo mismo para los escalones de voltaje de 300 a 600 V.

Para identificar si los puntos de la figura 5.2a están asociados a algún mecanismo de conducción controlado por el volumen, estos resultados fueron comparados con las predicciones teóricas del modelo de corriente limitada por carga de espacio, SCLC. Para tal efecto, se calculó para cada punto de la figura 5.2b, el logaritmo natural de la densidad de corriente, $\ln(J)$, y el logaritmo natural de la magnitud del campo eléctrico, $\ln(E)$. Con este conjunto de datos se construyó el gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$. La finalidad de construir este gráfico es observar un cambio de pendiente (m). De acuerdo con el modelo SCLC, cuando $m = 1$ se dice que el mecanismo de conducción sigue un comportamiento óhmico (sin carga de espacio), y si $m = 2$, se dice que el mecanismo de conducción está asociado a la presencia de carga de espacio [73].

En la figura 5.4 se identifica la línea azul, la cual corresponde a la mayoría de los datos, presentando una pendiente $m = 2.53$, lo que sugiere que el mecanismo de conducción es controlado por el volumen, y corresponde a una corriente limitada por carga de espacio (SCLC). La desviación de m respecto al valor teórico ($m = 2$), se debe a una distribución de energías de atrapamiento de portadores de carga eléctrica, producto de la existencia de trampas profundas y superficiales en el volumen de material [71, 91, 120, 157]. Los portadores de carga inyectados al material posteriormente son atrapados a diferentes niveles energéticos, y finalmente con el voltaje suministrado, dichos portadores de carga son liberados de las trampas. Para extraer cargas atrapadas, se requiere adicionar energía (voltaje aplicado), y de esta manera manifestarse una corriente limitada por carga de espacio, es decir, se modifica la tasa de inyección/extracción de portadores de carga eléctrica. De acuerdo con la figura 5.4, la energía necesaria para comenzar a liberar los portadores de carga de las trampas corresponde a un voltaje mayor a 200 V.

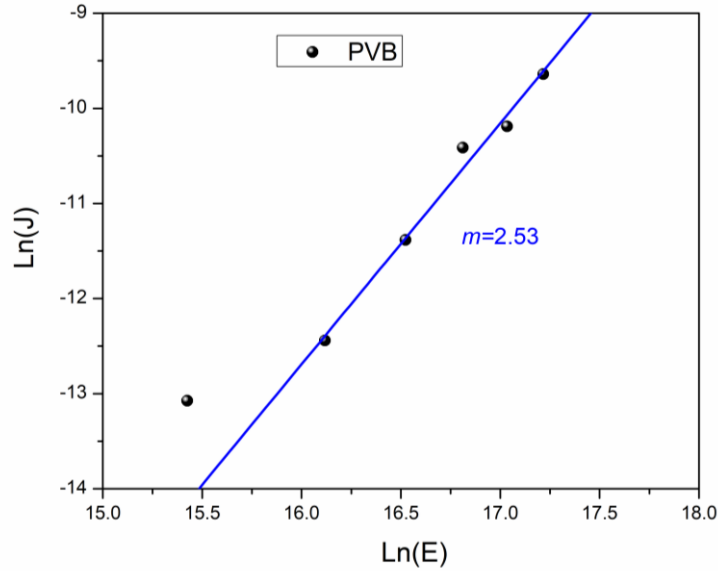


Figura 5.4. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para el PVB.

Las curvas $I(t)$ de la figura 5.1 fueron obtenidas a temperatura constante (25°C). Se observa que se requieren voltajes mayores a 200 V, para que la forma de las correspondientes curvas manifieste un cambio importante, lo cual se corrobora con el resultado obtenido en la figura 5.4. En este sentido, en la literatura se reporta el efecto del incremento de la temperatura en ensayos eléctricos: el voltaje o campo eléctrico necesario para que las curvas $I(t)$ cambien de forma es menor al correspondiente a temperatura ambiente. Por lo cual, existe la probabilidad de la inyección de portadores de carga eléctrica a voltajes menores a 100 V, cuando la temperatura aumente.

En la siguiente sección se presenta el estudio del análisis eléctrico dinámico, cuyo estímulo aplicado es un voltaje oscilatorio de forma sinusoidal, a una determinada frecuencia de pulsación, y en un intervalo de temperatura alrededor de la T_g .

5.2.3 Análisis eléctrico dinámico del PVB

En el capítulo anterior se demostró mediante DEA que las matrices poliméricas, PVB y EC, producen curvas de ε'_r y $\tan \delta_e$ en las que no fue posible diferenciar

los posibles fenómenos eléctricos que contribuyen a la forma de dichas curvas. Sin embargo, de acuerdo con la literatura, las curvas de ε'_r y ε''_r también pueden ser utilizadas para el cálculo del módulo eléctrico complejo, $M^* = M' + jM''$. Con estas curvas si es posible diferenciar los fenómenos eléctricos que se presentan alrededor de la temperatura de transición vítrea. En base a lo anterior, se llevó a cabo un análisis DEA más completo. En esta sección se presentan en primer lugar las curvas obtenidas de ε'_r y ε''_r , para el PVB; en una sección posterior se describen las curvas calculadas del M^* .

Las mediciones de ε'_r y ε''_r se obtuvieron en función de la frecuencia en un intervalo de 20 Hz a 2 MHz, para once diferentes temperaturas constantes (entre 40° y 150°C). En las figuras 5.5 y 5.6 se muestran las curvas isotérmicas obtenidas. El conjunto de gráficos, ε'_r y ε''_r , muestran que la forma de dichas curvas es función de la temperatura. En lo que respecta a las curvas isotérmicas de ε'_r (figura 5.5), para temperaturas mayores a 90°C, a medida que aumenta la frecuencia, la magnitud de ε'_r disminuye. Dicho decremento, es más pronunciado cuando la temperatura de análisis aumenta. Sin embargo, al aumentar la temperatura de análisis, la magnitud del máximo que alcanza cada curva de ε'_r , a bajas frecuencias, presenta un incremento importante. Entre los fenómenos eléctricos que deben definir la forma de estas curvas, se tiene, además de la manifestación eléctrica de la transición vítrea, a la carga de espacio y la conducción iónica. La temperatura de manifestación de dichos fenómenos es función de la estructura del material polimérico. Por un lado, la conducción iónica debe presentarse a una temperatura superior a la T_g . Por otro lado, la carga de espacio se debe manifestar a temperaturas próximas a la T_g y a la temperatura donde se manifiesta la conducción iónica [118, 120]. Este escenario impide identificar de manera individual a los fenómenos antes mencionados.

Las curvas ε'_r y ε''_r están involucradas con los dipolos eléctricos del PVB. El valor de ε'_r depende del número de dipolos que se orientan de acuerdo con la intensidad y dirección del campo eléctrico aplicado. Estos dipolos pueden

manifestar algún tipo de movilidad importante, principalmente los grupos OH, ya que los acetilos tienen mayor masa y volumen, presentando una movilidad restringida [50, 51]. Por otra parte, a medida que aumenta la frecuencia de oscilación del campo eléctrico aplicado, disminuye el número de dipolos con un tiempo necesario para orientarse siguiendo dicho campo, lo cual se ve reflejado en la magnitud de ε_r' y ε_r'' . En la literatura este comportamiento se relaciona con un proceso térmicamente activado [90], lo cual significa que los dipolos eléctricos llevan a cabo movimientos de este tipo. Como consecuencia, a bajas frecuencias y por encima de la T_g del PVB, se observa un incremento en el valor de ε_r' , lo que se traduce en una mayor capacidad de almacenamiento de carga eléctrica.

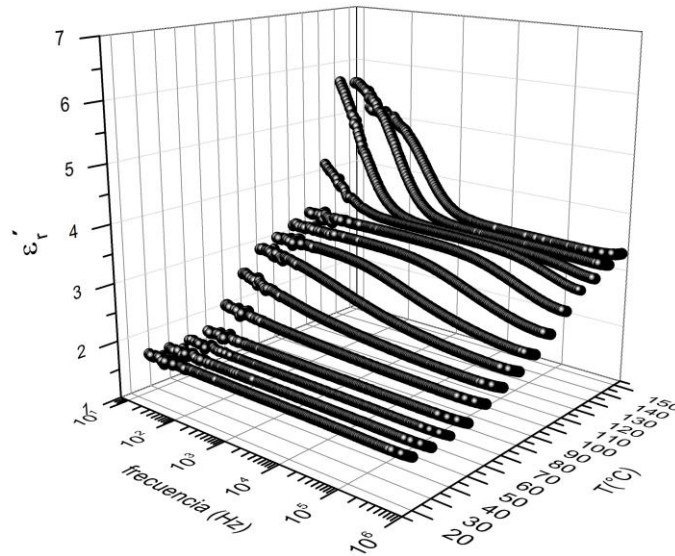


Figura 5.5. ε_r' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

En las curvas ε_r'' (figura 5.6) a bajas frecuencias y temperaturas, se observa una dispersión en los valores obtenidos. Este comportamiento ha sido reportado en otros trabajos de investigación [115], y se relaciona con el comportamiento eléctrico de la interfaz PVB-electrodos. A medida que aumenta la temperatura, se observa un pico de relajación en las curvas isotérmicas de ε_r'' . Este pico se desplaza hacia las altas frecuencias conforme aumenta la temperatura de análisis, corroborando la presencia de fenómenos eléctricos constituyentes por

movimientos térmicamente activados. Los picos de relajación están asociados a una distribución de tiempos de relajación de los dipolos eléctricos del PVB, y corresponden principalmente a la manifestación eléctrica de la transición vítrea.

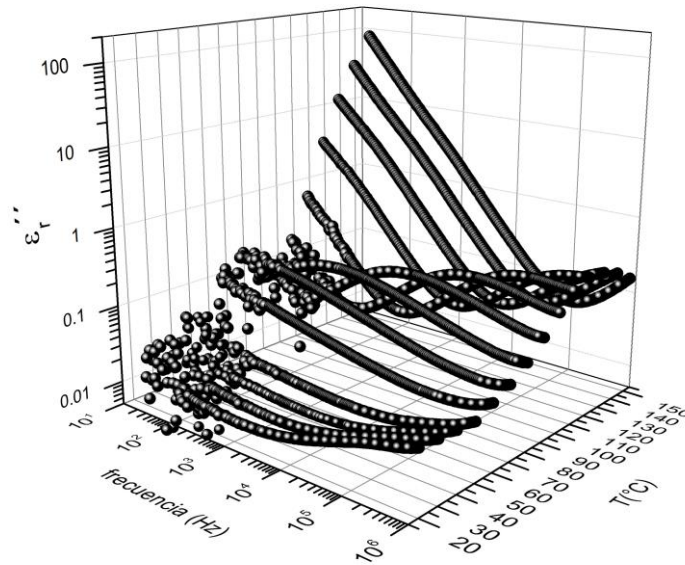


Figura 5.6. ε''_r en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

En la figura 5.6, a medida que aumenta la temperatura por encima de la T_g reportada para el PVB [124], y para bajas frecuencias, se observa un comportamiento del tipo $\varepsilon''_r \propto 1/f$, indicando una posible contribución de la conductividad iónica. Este comportamiento es consistente con lo reportado [157]. Sin embargo, en esta región de temperatura, la carga de espacio puede manifestarse también y, por ende, superponerse con la conductividad iónica del polímero. Por lo tanto, se optó por utilizar el marco teórico del módulo eléctrico complejo, M^* ; en la siguiente sección se describen y discuten estos resultados.

5.2.4 El módulo eléctrico complejo del PVB

A partir de las curvas, ε'_r y ε''_r , mostradas en la sección anterior, y utilizando las ecuaciones 3.13 a 3.16, se llevó a cabo el cálculo de M' y de M'' que definen el módulo eléctrico complejo $M^* = M' + jM''$. En la figura 5.7 se muestran las curvas

isotérmicas para M' , y en la figura 5.8 las obtenidas para M'' . Al comparar las curvas de las figuras 5.5 y 5.7, y las figuras 5.6 y Figura 5.8, se observa que M' y M'' exhiben formas cercanas a las curvas típicas de fenómenos de relajación eléctrica en materiales poliméricos [46, 49, 117]. En la figura 5.7 el decremento de M' cuando la frecuencia aumenta se hace mucho más pronunciado al incrementarse la temperatura. Esta disminución corresponde a un máximo o pico de relajación en las curvas de M'' .

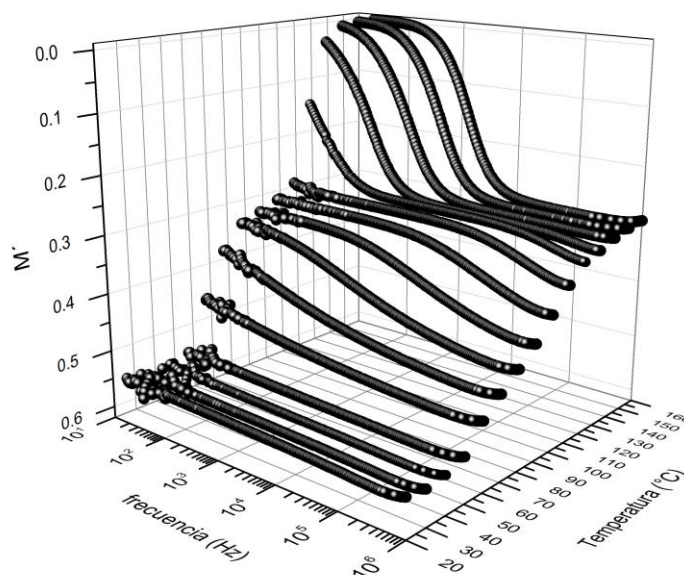


Figura 5.7. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

En las curvas M'' (figura 5.8) se distinguen dos tipos de picos de relajación. Con la flecha azul, se identifican algunos picos localizados en un intervalo de temperatura de 60-100°C, y corresponden a la manifestación eléctrica de la transición vítrea del PVB. Con la flecha roja, se identifica a los picos en el intervalo de temperatura de 120 a 160°C, y corresponden a la relajación de la carga de espacio. Estos picos son de mayor intensidad, siendo dicha intensidad proporcional a la densidad de carga eléctrica en el volumen de material.

El fenómeno de carga de espacio se interpreta como un fenómeno de polarización interfacial [61, 64], el cual se da a través de la acumulación de carga

eléctrica en regiones de la interfaz electrodo-polímero, o bien al interior del volumen de material. Este proceso se ve favorecido por la compleja estructura del PVB; dicha estructura corresponde a la de un terpolímero. En la figura 5.8, los picos de relajación asociados a la carga de espacio se desplazan hacia las altas frecuencias a medida que la temperatura de análisis aumenta. Esto corrobora que la carga de espacio es un mecanismo térmicamente activado. Al incrementarse la temperatura, la acumulación de carga de espacio al interior del material se favorece, dado que la amplitud de los picos también aumenta.

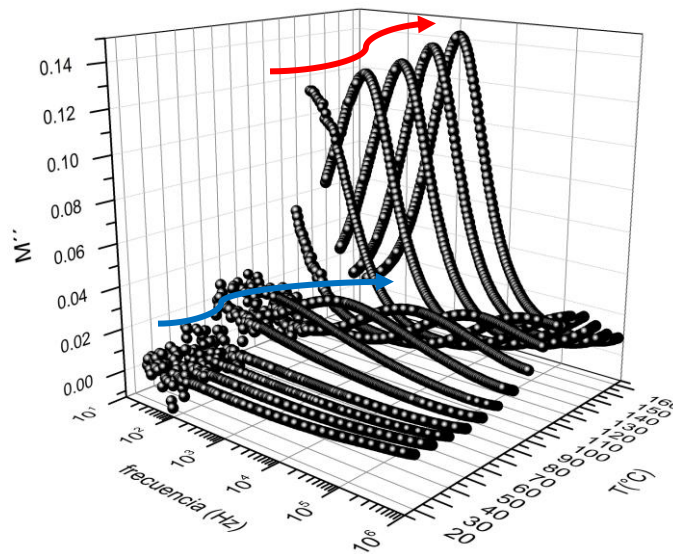


Figura 5.8. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

Con la finalidad de tener una mejor apreciación de los picos de relajación antes mencionados, se construyó un gráfico isócrono (a 20 Hz) tanto para ϵ_r'' , como para M'' . Los resultados obtenidos se presentan en la figura 5.9. En esta figura, en ambas curvas isócronas (ϵ_r'' y M''), a una temperatura alrededor de 70°C se identifica de manera clara el pico asociado a la manifestación eléctrica de la transición vítrea. Para una temperatura alrededor de 120°C, solamente en la curva M'' se logra identificar el pico de relajación asociado al fenómeno de carga de espacio. Este último resultado, corrobora que mediante el cálculo del M^* , es posible diferenciar el fenómeno de carga de espacio, del fenómeno de la

transición vítrea. Presumiblemente, el fenómeno de conducción iónica debe presentarse a temperaturas mayores a 160°C (a estas temperaturas el PVB comienza a fluir de manera importante); dicho fenómeno debe manifestarse como una curva monótona creciente.

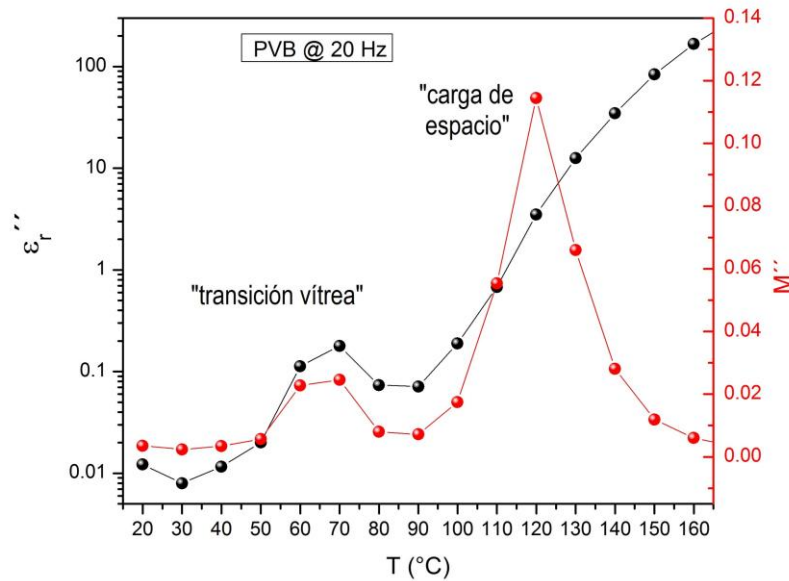


Figura 5.9. Comparativa de ϵ'' y M'' para el PVB, en función de la temperatura y a una frecuencia de 20 Hz.

En la figura 5.10 se presentan tres curvas isócronas de M'' . Para la carga de espacio, a medida que se incrementa la frecuencia, los picos se deslizan hacia las altas temperaturas, en un grado mayor que el desplazamiento de los picos relacionados con la transición vítrea. El valor de temperatura a la cual se manifiestan los picos asociados a la carga de espacio, son un indicador de una transición de movilidad de corto alcance a largo alcance, correspondiendo a portadores de carga atrapados al interior del PVB, por lo que requieren de mayor energía para ser liberados, en comparación con la energía requerida para los movimientos relacionados con la orientación dipolar de la transición vítrea.

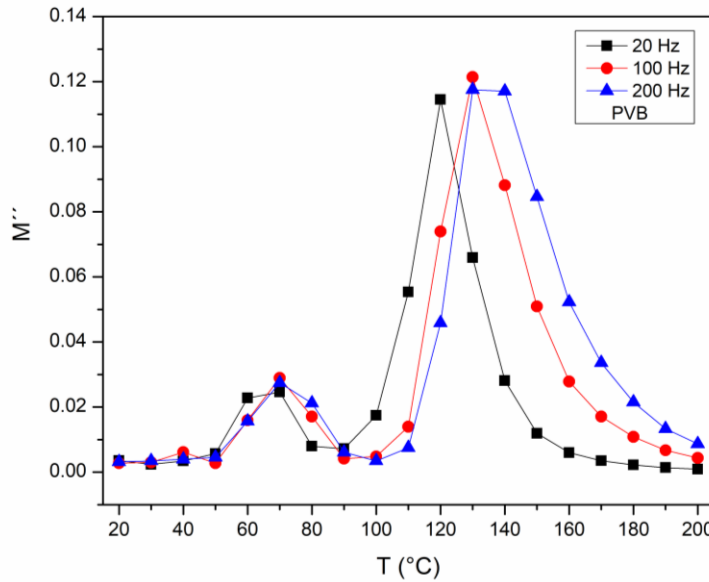


Figura 5.10. M'' para el PVB, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes.

Para los picos asociados a la transición vítrea (figura 5.10), a bajas temperaturas los portadores de carga eléctrica (dipolos eléctricos) se mueven en distancias cortas. A altas temperaturas, dichos portadores pueden desplazarse sobre distancias largas, mayores al tamaño de una unidad repetitiva del PVB. Para este caso, el efecto de la frecuencia sobre los picos de la transición vítrea es menos pronunciado que el observado en los de la carga de espacio. Esto se debe a la movilidad de los portadores de carga para la transición vítrea, la cual es más localizada que los movimientos correspondientes a la carga de espacio.

5.2.5 Corrientes termoestimuladas del PVB

Con el objetivo de corroborar que los picos manifestados a temperaturas mayores a 100°C (figura 5.10), correspondan al fenómeno de la carga de espacio, se llevaron a cabo mediciones de corriente eléctrica mediante la técnica identificada como TSDC. Para tal efecto, se aplicó un $V_p = 500$ V en corriente directa, para una $T_p = 90^\circ\text{C}$ en un intervalo de tiempo de 1200 s. Se procedió con un enfriamiento rápido de la muestra ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$). Se cortocircuitó la muestra entre

los electrodos y se comenzó a llevar a cabo el registro de la corriente eléctrica a partir de 50°C. Se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C/min (en la sección 3.2.5 se describió a detalle el protocolo experimental). La curva de corriente vs temperatura obtenida (en negro) se presenta en la figura 5.11. En esta misma figura, y a manera de referencia, se adjunta para el mismo intervalo de temperatura el gráfico de $M''(T)$.

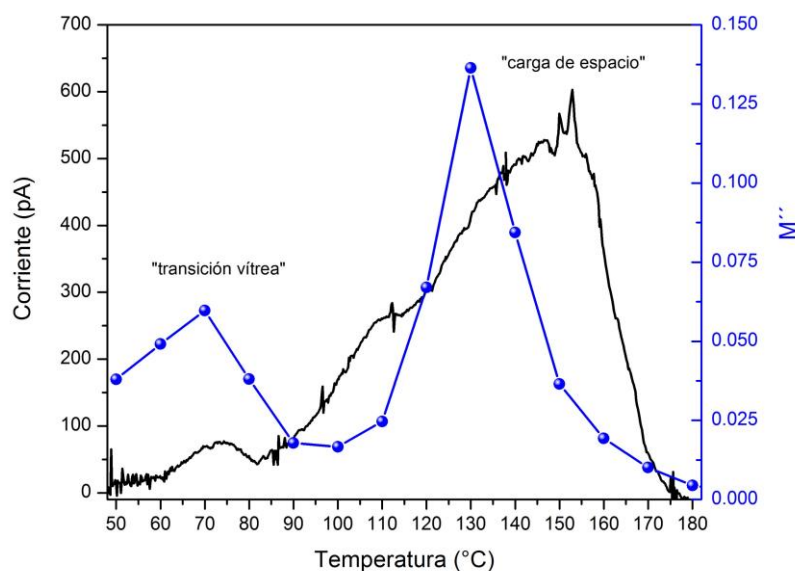


Figura 5.11. Comparativo de TSDC y M'' (20 Hz) para el PVB.

En la curva TSDC, se distinguen dos picos a temperaturas diferentes. El primero de ellos, el de menor amplitud (~80 pA), se encuentra localizado alrededor de 75°C, y corresponde a la transición vítrea del PVB, función del número de dipolos eléctricos alineados con el campo eléctrico aplicado. Puede decirse, que este pico se debe a la carga eléctrica almacenada debido a la orientación de los dipolos eléctricos. El segundo pico se observa a una temperatura de 155°C, y su amplitud (~600 pA) es mayor a la obtenida para la transición vítrea. Este pico corresponde a la carga de espacio, siendo consistente con lo reportado por Jain y colaboradores [50]. El pico de la carga de espacio es función de los portadores de carga eléctrica almacenados o atrapados en el volumen de material (electrones, dipolos eléctricos y iones), por lo que también es función de la

profundidad energética de las trampas de la estructura macromolecular del PVB. El área bajo la curva I vs T , para cada uno de los picos, es proporcional a la cantidad de carga eléctrica que el PVB puede almacenar; aquí es evidente que a altas temperaturas se incrementa la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica. Este resultado es importante para potenciales aplicaciones como electrets, o sensor en áreas de la ingeniería electrónica y mecatrónica.

Una vez identificados los fenómenos eléctricos de la matriz polimérica de PVB, alrededor de la temperatura de la transición vítrea, se procede a identificar el efecto que tiene sobre dichos fenómenos (principalmente sobre la carga de espacio), el adicionar nanopartículas de Fe_2O_3 a la matriz. En la siguiente sección se presentan los resultados obtenidos para el PVB- Fe_2O_3 .

5.3 Resultados y discusión para el PVB- Fe_2O_3

En este apartado se presentan los resultados del estudio del comportamiento eléctrico para el material híbrido PVB- Fe_2O_3 . Se describen las curvas correspondientes a las corrientes transitorias, $I(t)$. A partir de estas curvas, se construyen gráficos de tipo corriente vs voltaje, mediante los cuales se identifican los mecanismos de conducción eléctrica. Posterior a esto, se presenta lo obtenido por DEA, con la finalidad de caracterizar los fenómenos eléctricos que deben definir a las curvas $I(t)$. Finalmente, lo obtenido mediante DEA también fue analizado bajo el marco del módulo eléctrico complejo, M^* . El conjunto de resultados contribuye a la identificación de la manifestación eléctrica de la transición vítrea, la carga de espacio y la conducción iónica. Se comparan estos resultados con los obtenidos para la matriz polimérica de PVB.

5.3.1 Corrientes transitorias del PVB- Fe_2O_3

En esta sección se presentan los resultados que describen las corrientes transitorias para el material híbrido PVB- Fe_2O_3 . Para la obtención de estos

resultados, se utilizó una película con un área aproximada de 314 mm² y un espesor de 20 µm. El estímulo aplicado fue un voltaje definido por una función escalón de 100 V, durante un tiempo de 60 s. Cuando t=60 s, la función se hizo variar con un incremento de 100 V. Posterior a esto se repitió el proceso con incrementos de 100 V, hasta alcanzar un voltaje final de 500 V. Se registró $I(t)$ en todo el intervalo de tiempo de la medición. La figura 5.12 muestra las curvas $I(t)$ obtenidas a temperatura ambiente.

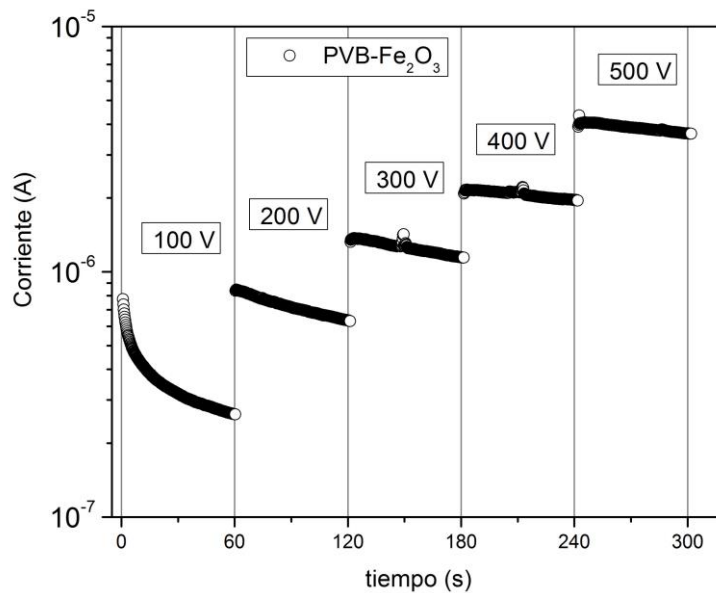


Figura 5.12. Corriente vs tiempo para el PVB-Fe₂O₃, a diferentes niveles de voltaje.

Las cinco curvas $I(t)$ de la figura 5.12 corresponden a los cinco diferentes voltajes aplicados. En estas curvas, se aprecia de manera clara un incremento global de $I(t)$ cuando el voltaje se incrementa. Analizando cada curva $I(t)$ de manera individual, se observa que dichas curvas son monótonas decrecientes cuando el tiempo transcurre, siendo la forma de dichas curvas función del voltaje aplicado. Sin embargo, solo para el escalón de voltaje de 100 V, se identifica una curva $I(t)$ de forma similar a una curva de decaimiento exponencial de la corriente [158, 159]. Este cambio de forma en las curvas $I(t)$, además de depender de la magnitud del voltaje aplicado, también es función del tipo de portadores de carga eléctrica en el material híbrido (dipolos eléctricos y

nanopartículas de Fe_2O_3), o probablemente han sido inyectados por efecto del campo eléctrico externo.

Cabe destacar que, para el material híbrido, además de los dipolos eléctricos inherentes a las cadenas poliméricas del PVB (hidroxilos, acetilos y acetales), también se deben tener dipolos eléctricos de tipo Fe-O, propios de las nanopartículas de Fe_2O_3 . En la tabla 5.3 se compara la corriente eléctrica del material híbrido y la matriz polimérica PVB, para los voltajes 100, 200 y 300 V. Se observa que los incrementos de voltaje no producen incrementos lineales de corriente. Además, se obtiene un incremento importante en la corriente para el material híbrido PVB- Fe_2O_3 , lo que sugiere una mayor población de portadores de carga eléctrica en él.

Tabla 5.3. Comparación de corriente eléctrica para el PVB y el PVB- Fe_2O_3 .

Material	I @ 100 V y 60 s	I @ 200 V y 60 s	I @ 300 V y 60 s
PVB	660 pA	1.24 nA	3.57 nA
PVB- Fe_2O_3	268 nA	644 nA	1.15 μA

A pesar de las diferencias encontradas entre las curvas del material híbrido (figura 5.12) y la matriz polimérica (figura 5.1), no se puede identificar de manera precisa cuáles son los fenómenos eléctricos involucrados para el material híbrido, o cómo se modificaron los fenómenos eléctricos de la matriz PVB debido a la presencia de las nanopartículas de Fe_2O_3 . Por tal razón, se procedió a realizar, de forma similar al análisis en el PVB, el estudio de los mecanismos de conducción eléctrica en el PVB- Fe_2O_3 . En la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos.

5.3.2 Mecanismos de conducción eléctrica del PVB- Fe_2O_3

A partir de las curvas $I(t)$ de la figura 5.12, para un tiempo constante (60 s), se formaron parejas de datos corriente-voltaje, construyendo el gráfico I vs V (figura

5.13a), y que corresponde al material PVB-Fe₂O₃, así como el correspondiente para la matriz de PVB.

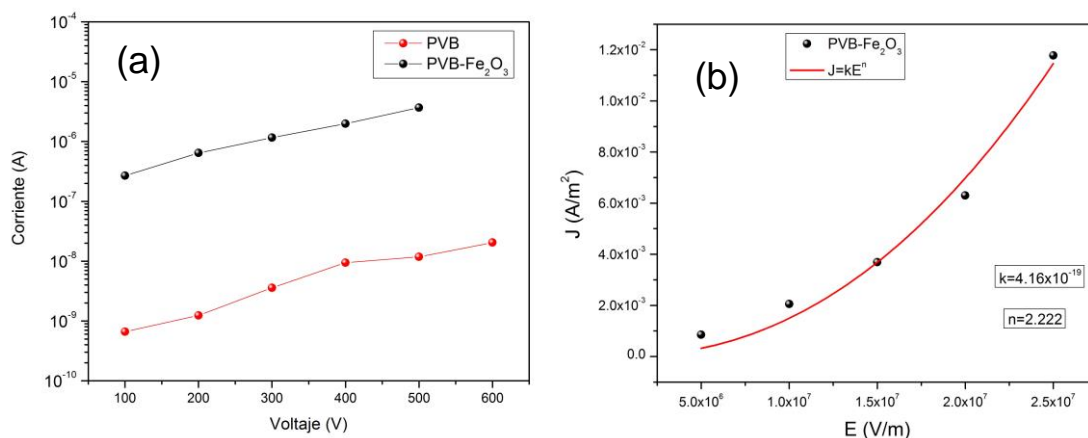


Figura 5.13. (a) Curvas corriente vs voltaje para el PVB y el PVB-Fe₂O₃, (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (PVB-Fe₂O₃).

En la figura 5.13a se observa que tanto la matriz polimérica de PVB, como el material híbrido PVB-Fe₂O₃, no siguen la ley de Ohm. La corriente eléctrica que manifiesta el material híbrido es mayor, en más de dos órdenes de magnitud, a la corriente que registra el PVB, lo cual es consecuencia directa de la presencia de las nanopartículas de Fe₂O₃. El aumento de la conductividad en el material híbrido está relacionado con la movilidad de los portadores de carga eléctrica debido a la presencia de las nanopartículas.

Los datos corriente-voltaje para el PVB-Fe₂O₃ fueron transformados a datos definidos como densidad de corriente-campo eléctrico, $J - E$ (figura 5.13b), el cual fue ajustado a una ley de potencia definida por la ecuación 5.1, obteniéndose un valor de $k=4.16 \times 10^{-19}$ y $n=2.22$. La diferencia entre estos valores y los obtenidos para el PVB, resume de manera clara los comportamientos eléctricos para ambos materiales. Sin embargo, con esta información todavía no es posible identificar los fenómenos eléctricos. Por lo tanto, fue necesario analizar a detalle los datos en cuestión, buscando los mecanismos de conducción que se manifiestan en el material híbrido bajo estudio.

A partir de los datos de la figura 5.13, se construyó el gráfico $\ln(J)$ vs \sqrt{E} (figura 5.14), criterio propuesto para identificar el mecanismo de conducción tipo Schottky. En la figura 5.14 se observa una correspondencia entre los datos y los resultados teóricos del modelo de Schottky, lo que sugiere la posibilidad de inyectar portadores de carga eléctrica (electrones) a través de la interfaz, a temperatura ambiente y para voltajes iguales o mayores a 100 V. Los electrones libres del electrodo metálico han adquirido suficiente energía para superar la barrera de potencial, presente en la interfaz electrodo-PVB-Fe₂O₃. Estos portadores pueden contribuir al fenómeno de conducción en el material híbrido, o bien, llegar a ser atrapados en pozos de potencial o trampas en el volumen de material, generando carga de espacio. No puede concluirse que no existe carga de espacio, pero se debe tomar en cuenta que se puede manifestar a través de una corriente eléctrica, aplicando la suficiente energía para extraer portadores de carga desde las trampas.

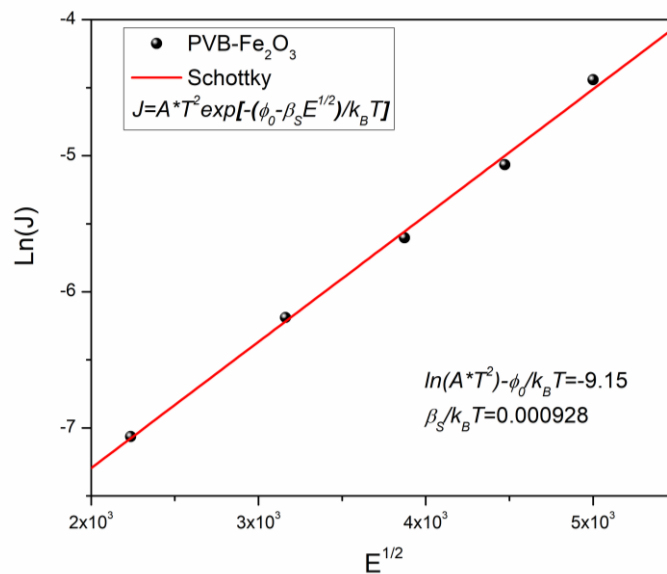


Figura 5.14. Gráfico de Schottky para el PVB-Fe₂O₃.

Existen dos maneras de suministrar energía para liberar portadores de carga eléctrica: una es incrementar el voltaje y la otra incrementar la temperatura. A continuación, se presenta el análisis pertinente para identificar, a temperatura

ambiente, el voltaje necesario para que la carga de espacio se manifieste a través de una corriente eléctrica.

La identificación de algún mecanismo de conducción controlado por el volumen es importante porque está asociado con el fenómeno de carga de espacio; este análisis se llevó a cabo a partir de los puntos de la figura 5.13b. En este caso, se calculó para cada punto $\ln(J)$ y $\ln(E)$, y se construyó el gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$ en la figura 5.15.

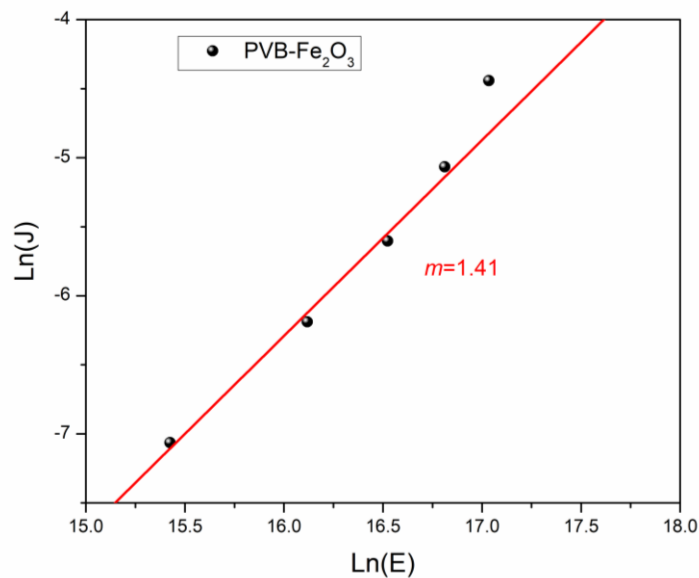


Figura 5.15. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para el PVB-Fe₂O₃.

De acuerdo con el modelo de SCLC, se debe observar un cambio de pendiente en el gráfico obtenido. En la figura 5.15 se obtiene una pendiente con un valor $m=1.41$. La desviación de este valor m respecto a la unidad, está relacionado con otros fenómenos eléctricos, por ejemplo, la inyección de portadores (lo cual se identifica en la figura 5.14) y el atrapamiento “parcial” de portadores de carga eléctrica, que se inmovilizan en trampas superficiales, de un orden de profundidad de 0.1 a 0.5 eV [160, 161]. No se observa un cambio de pendiente en la figura 5.15, lo que sugiere la ausencia de carga de espacio.

En la tabla 5.4 se resumen los correspondientes parámetros de los modelos utilizados para determinar los mecanismos de conducción para el PVB (sección 5.2.2) y para el material híbrido PVB-Fe₂O₃, relacionados con la estructura. Las cargas eléctricas atrapadas en el PVB requieren de menor energía que las del material híbrido PVB-Fe₂O₃, para su posterior liberación y contribución a una corriente limitada por carga de espacio (SCLC).

Tabla 5.4. Parámetros de mecanismos de conducción para el PVB y el PVB-Fe₂O₃.

Material	$J = kE^n$		Schottky	SCLC		
	k	n		V_{tr}	$V < V_{tr}$ m	$V > V_{tr}$ m
PVB	3.54×10^{-22}	2.307	Sí	-----	-----	2.53
PVB-Fe ₂ O ₃	4.16×10^{-19}	2.222	Sí	-----	1.41	-----

Con el objetivo de corroborar la presencia de carga de espacio en los materiales estudiados, se llevó a cabo una caracterización del material híbrido PVB-Fe₂O₃ utilizando un voltaje de naturaleza oscilatoria, el análisis eléctrico dinámico (DEA), lo cual se discute en la siguiente sección.

5.3.4 Análisis eléctrico dinámico del PVB-Fe₂O₃

En las figuras 5.16 y 5.17 se presentan las curvas isotérmicas obtenidas para ε'_r y ε''_r , para un intervalo de frecuencias de 20 Hz a 2 MHz, a temperaturas constantes diferentes, dentro de un intervalo de 40 a 150°C. La figura 5.16 muestra en mayor o menor grado, a medida que aumenta la frecuencia las curvas ε'_r disminuyen, siendo más pronunciado su decremento cuanto la temperatura aumenta. Este comportamiento es función, entre otros factores, del tipo y número de dipolos eléctricos que se orientan con el campo eléctrico aplicado. En todas las curvas ε'_r se observa un incremento global con respecto a las curvas ε'_r de la matriz de PVB. Esto último se traduce en un incremento de la capacidad de

almacenamiento de carga eléctrica para el PVB-Fe₂O₃, producto de la presencia de nanopartículas de óxido de hierro.

Como se mencionó en el párrafo anterior, a medida que aumenta la temperatura, las curvas ε'_r manifiestan sus valores más altos, siendo máximas en la región de bajas frecuencias y altas temperaturas (figura 5.16). A frecuencias cercanas a 1 MHz, se observa un ligero incremento de ε'_r para todas las curvas. Este comportamiento está relacionado con corrientes eléctricas “parásitas” en la interfaz electrodo-polímero [162].

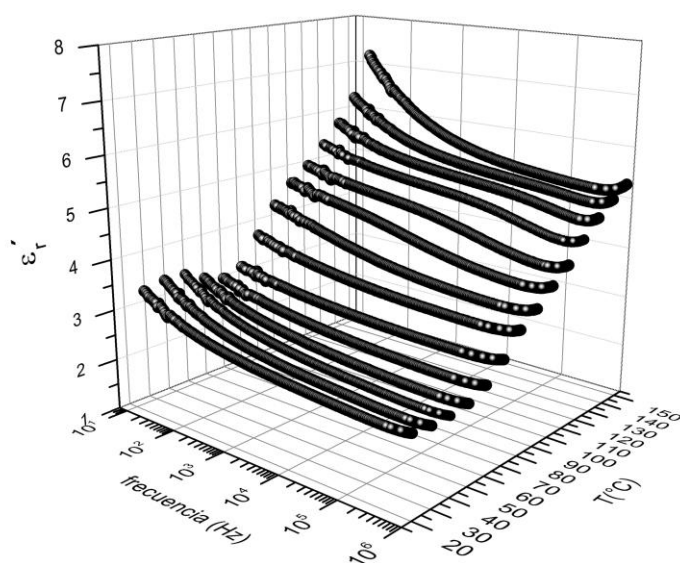


Figura 5.16. ε'_r en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

En la figura 5.17 se identifica para algunas curvas ε''_r picos de relajación y, a medida que se incrementa la temperatura, se desplazan a altas frecuencias. Estos picos están asociados principalmente a una distribución de tiempos de relajación por parte de los dipolos eléctricos del PVB, así como dipolos del tipo Fe-O. Esto corresponde a la manifestación eléctrica de la transición vítrea. El desplazamiento a altas frecuencias conforme se incrementa la temperatura corrobora la presencia de un mecanismo térmicamente activado.

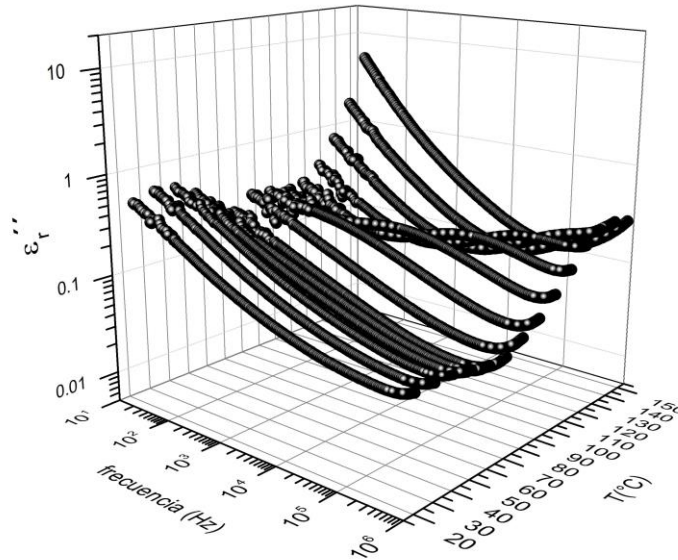


Figura 5.17. ϵ_r'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

Como resultado de la presencia de las nanopartículas de Fe₂O₃ se ha obtenido un incremento de la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica; sin embargo, la disipación de estas cargas en forma de corriente eléctrica también se vuelve importante. Por ejemplo, para el PVB, a una $f=20$ Hz y $T=80^\circ\text{C}$, se tiene $\epsilon_r'=3.03$; mientras que para el PVB-Fe₂O₃ bajo las mismas condiciones, $\epsilon_r'=3.87$. En lo que respecta a la disipación de energía, para el PVB se obtuvo $\epsilon_r''=0.073$, y para el material híbrido $\epsilon_r''=0.326$. Con estos valores se hace evidente la relación entre disipación y almacenamiento de carga eléctrica, lo cual debe ser tomado en cuenta para el diseño de dispositivos electrónicos. A pesar de la información obtenida de estas curvas, no es posible evaluar los fenómenos eléctricos que las definen. Con la finalidad de identificar dichos fenómenos, las curvas de las figuras 5.16 y 5.17 fueron analizadas bajo el marco del módulo eléctrico complejo. En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos.

5.3.4 El módulo eléctrico complejo del PVB-Fe₂O₃

En las figuras 5.18 y 5.19 se presentan las curvas isotérmicas de M' y M'' , calculadas a partir de las curvas de las figuras 5.16 y 5.17. En ambos casos M' y

M'' se obtuvieron en función de la frecuencia, para temperaturas constantes diferentes. Se observa que la forma de dichas curvas es función de la temperatura. Para las curvas de M' , en la región de altas frecuencias (~ 1 MHz), se identifica la manifestación de corrientes parásitas, previamente identificadas en las curvas ε'_r . En el resto del intervalo de frecuencias, las curvas M' tienen un comportamiento monótono decreciente cuando la frecuencia aumenta, de manera análoga al comportamiento de las curvas ε'_r .

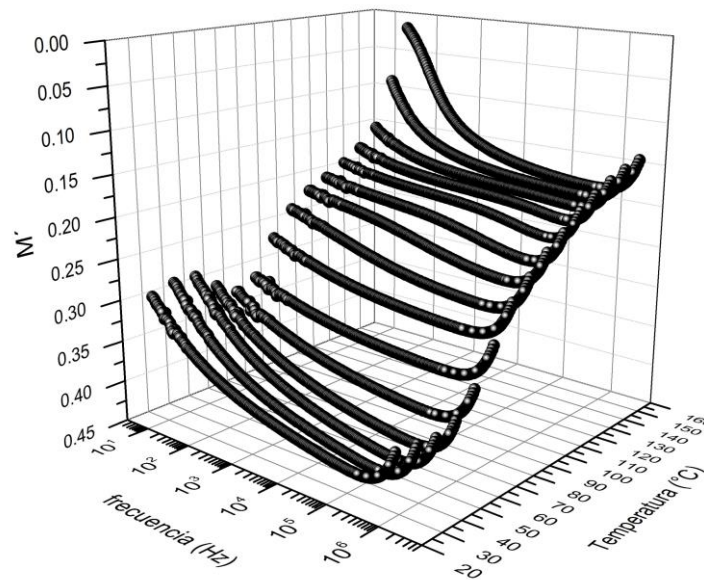


Figura 5.18. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

En lo que respecta a las curvas isotérmicas M'' , se logran identificar aspectos morfológicos, que sugieren la presencia de tres tipos de picos de relajación eléctrica. A temperaturas menores a 50°C (flecha color verde), se identifican picos de relajación, correspondientes a un proceso de relajación secundaria asociada a la movilidad de los grupos OH del material híbrido. De acuerdo con otros autores [163-165], esta relajación secundaria reportada para el PVB es del orden de -40°C, pero existe la posibilidad que dicho pico se mueva a temperaturas más altas, debido a los OH, parte integral de la interfaz nanopartículas-PVB. Este hecho también explicaría por qué la amplitud de estos picos es mayor que la asociada a la manifestación eléctrica de la transición vítrea.

En el rango de temperatura 50-100°C (flecha color azul), se identifican otros tipos de picos, los cuales corresponden a la manifestación eléctrica de la transición vítrea. A temperaturas mayores a 150°C (flecha color rojo), se identifican picos que corresponden a la relajación de la carga de espacio. Esta relajación corresponde a un fenómeno de polarización interfacial, que presumiblemente se origina como producto de la acumulación de carga eléctrica en la interfaz generada entre las cadenas del PVB y las nanopartículas de Fe_2O_3 .

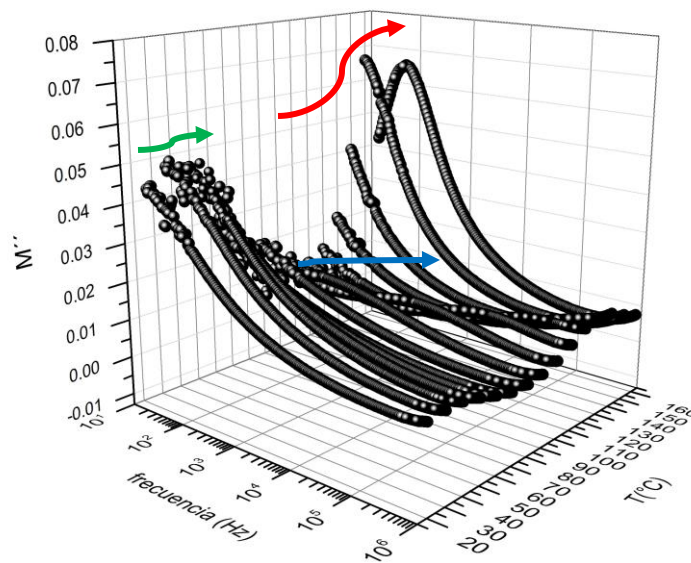


Figura 5.19. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB- Fe_2O_3 .

Para identificar de una manera más clara los tres fenómenos eléctricos antes mencionados, se construyó un gráfico isócrono, a una frecuencia de 20 Hz, tanto para ϵ_r'' y M'' , figura 5.20. Se observa en esta figura, el pico de relajación secundaria a $T \approx 35^\circ\text{C}$. Adicional a esto, se identifica un pico de relajación en ambas curvas alrededor de 85°C , el cual corresponde a la manifestación eléctrica de la transición vítrea. La temperatura de transición vítrea calculada a partir de los gráficos de la figura 5.20 ($T_g \approx 85^\circ\text{C}$), es mayor al valor calculado para el PVB ($T_g \approx 70^\circ\text{C}$), lo cual está relacionado con la presencia de las nanopartículas que modifican la estructura de la matriz polimérica a nivel local, generando interacciones, y reduciendo el volumen libre, lo cual produce interferencia en la

orientación dipolar. A una temperatura alrededor de 150°C, se observa en la curva M'' el pico asociado al fenómeno de relajación de la carga de espacio. Finalmente, a temperaturas mayores a 160°C se debe manifestar el fenómeno de conducción iónica, como lo manifiesta la curva ε_r'' con un aumento pronunciado de su magnitud cuando la temperatura se incrementa.

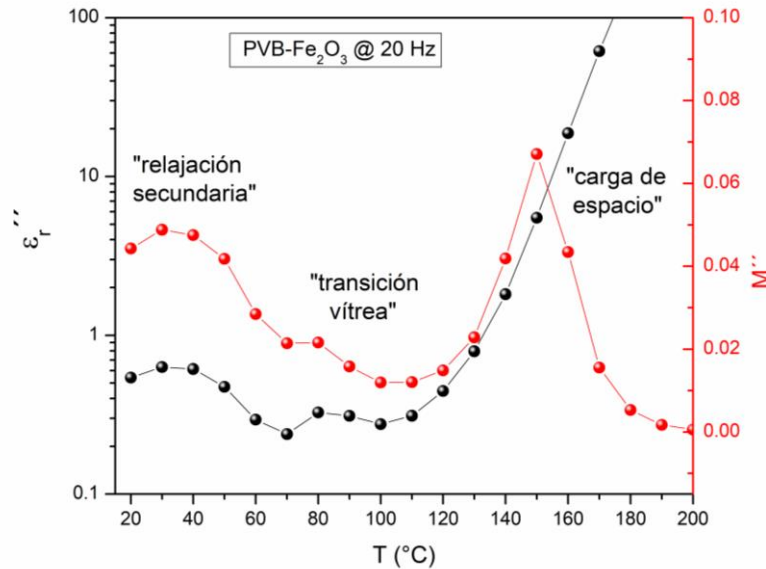


Figura 5.20. Comparativa de ε_r'' y M'' para el PVB-Fe₂O₃, en función de la temperatura, a una frecuencia de 20 Hz.

Finalmente, en la figura 5.21 se presenta M'' en función de la temperatura, para tres frecuencias de análisis (20, 100 y 200 Hz). Se observa para la carga de espacio (temperaturas mayores a 150°C), a medida que se incrementa la frecuencia, los máximos o picos se deslizan a altas temperaturas. Esto corresponde a un mecanismo térmicamente activado. El desplazamiento de los picos de relajación hacia las altas temperaturas cuando la frecuencia aumenta, también se identifica para los otros fenómenos eléctricos (relajación secundaria y transición vítrea), aunque con menor intensidad.

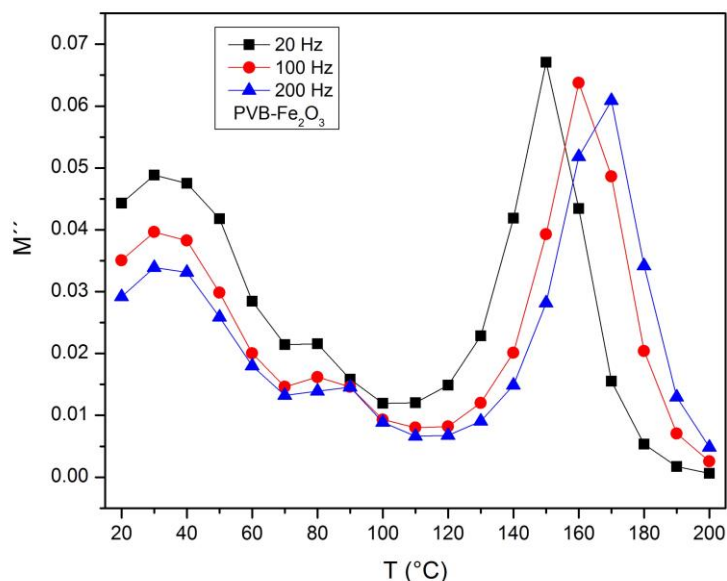


Figura 5.21. M'' para el PVB- Fe_2O_3 , en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes.

En las siguientes secciones se presentan y discuten de una manera análoga, los resultados obtenidos para la etilcelulosa y el material híbrido sintetizado a base de esta matriz polimérica.

5.4 Resultados y discusión para la matriz EC

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para la matriz polimérica EC. En primer lugar, se presentan las curvas de las corrientes transitorias, $I(t)$. En segundo lugar, se describen a los mecanismos de conducción identificados. En tercer lugar, se presentan los resultados mediante DEA. En cuarto lugar, se discute lo obtenido a partir del análisis de las curvas ε_r^* , bajo el marco del M^* . Finalmente se presenta la curva I vs T obtenida por la técnica TSDC.

5.4.1 Corrientes transitorias de la EC

En este apartado se presentan las corrientes transitorias obtenidas para películas de EC de 20 μm de espesor y un área aproximada de 314 mm^2 . La figura 5.22

muestra las curvas isotérmicas $I(t)$ para diferentes escalones de voltaje (de 100 a 600 V), de acuerdo con la tabla 5.2. Se obtuvieron curvas decrecientes $I(t)$, cuya forma parece ser función del voltaje aplicado. Este comportamiento debe estar relacionado al movimiento de los diferentes tipos de portadores de carga eléctrica que forman parte de la EC, teniendo los siguientes grupos químicos: hidroxilos OH, etoxilos O-CH₂-CH₃ y metoxilos O-CH₃, los cuales presentan un momento dipolar eléctrico permanente.

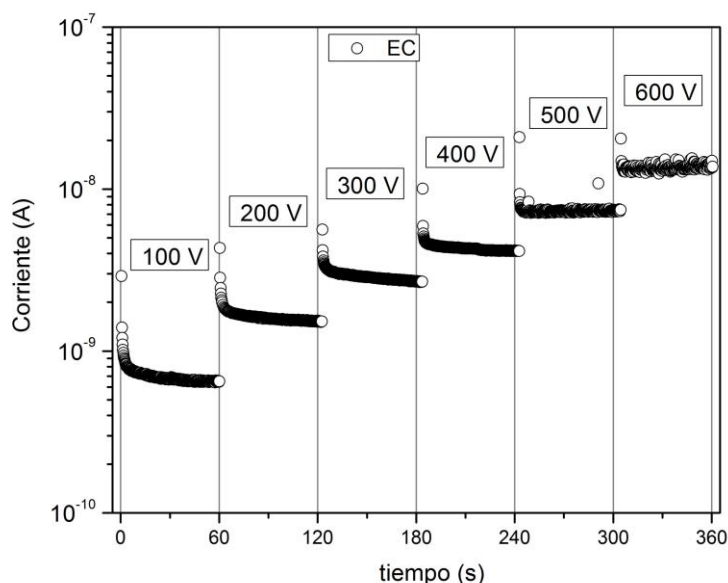


Figura 5.22. Corriente vs tiempo para la EC, a diferentes niveles de voltaje.

Otro efecto importante por observar en la figura 5.22, es el incremento global de $I(t)$ a medida que se incrementa el voltaje en cada escalón. Como una primera aproximación, se puede establecer que dicho incremento debe estar relacionado con el número de portadores de carga eléctrica en el material. Sin embargo, no se pueden identificar cuáles son estos portadores de carga que se orientan por efecto del campo eléctrico aplicado, ni los diferentes fenómenos eléctricos que contribuyen a cada una de las curvas.

Con la finalidad de analizar de una manera más detallada las curvas de la figura 5.22, estas fueron utilizadas para construir un gráfico corriente vs voltaje, para un

tiempo definido de 60 s. La figura 5.23a muestra el gráfico obtenido, el cual presenta una desviación a la ley de Ohm. Este hecho fue corroborado, calculando a partir de las parejas de datos (I , V), la densidad de corriente ($J = I/A$) y el campo eléctrico ($E = V/d$), para construir el gráfico de la figura 5.23b. Los datos calculados (J , E) fueron ajustados al modelo de ley de potencia representado por la ecuación 5.1. Los parámetros calculados fueron $k=3.61 \times 10^{-24}$ y $n=2.548$. La desviación de n de la unidad, confirma que más de un mecanismo o comportamiento eléctrico definen las corrientes eléctricas transitorias de la EC.

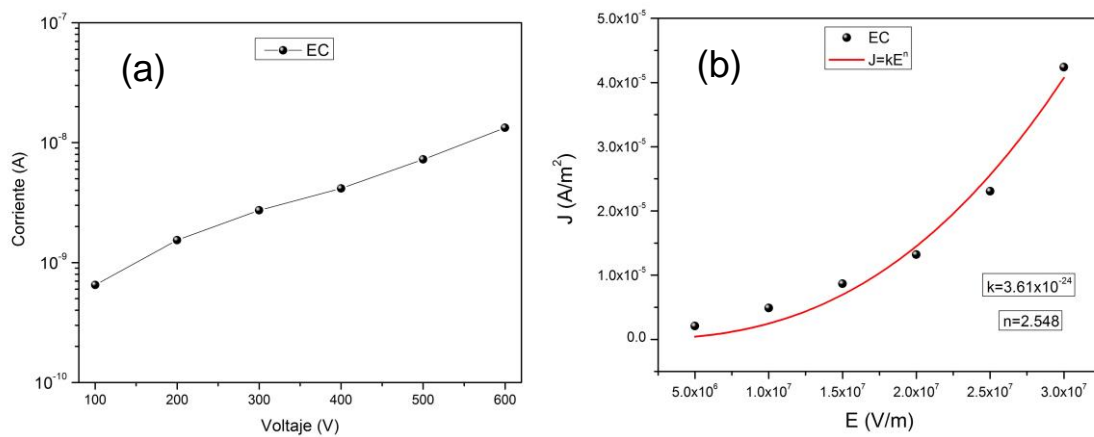


Figura 5.23. (a) Curva corriente vs voltaje para la EC, y (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (EC).

Para la identificación de los mecanismos de conducción a partir de los gráficos de la figura 5.23, se calcularon las curvas teóricas de los modelos físicos descritos en el capítulo 2. La comparación entre los resultados teóricos y los experimentales permitió identificar los mecanismos de conducción que predominan en la EC. Los resultados obtenidos de este análisis se describen en la siguiente sección.

5.4.2 Mecanismos de conducción eléctrica de la EC

Entre los modelos utilizados para el análisis de la EC, solamente el de Schottky y corriente limitada por la carga de espacio (SCLC) arrojaron resultados positivos,

por lo tanto, solo se presentan dichos resultados. A partir de la figura 5.26b se calculó $\ln(J)$ y \sqrt{E} , correspondiendo al procedimiento para identificar el mecanismo de conducción tipo Schottky. La figura 5.24 muestra el gráfico resultante. Se observa una correlación aceptable entre los datos y el modelo de Schottky. Por lo tanto, a temperatura ambiente, aunque los dipolos eléctricos son orientados por efecto del campo eléctrico, la corriente eléctrica es controlada principalmente por la inyección de electrones a la EC a través de la interfaz.

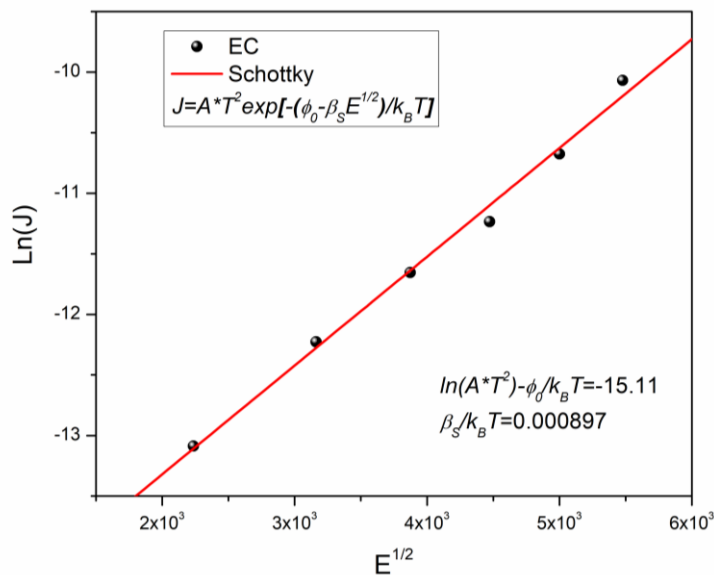


Figura 5.24. Gráfico de Schottky para la EC.

Por otra parte, con la finalidad de identificar la naturaleza del mecanismo de conducción en el volumen de la EC, se calculó $\ln(J)$ y $\ln(E)$; el gráfico obtenido se presenta en la figura 5.25. Por un lado, la línea de pendiente $m=1.33$ (línea roja), sugiere una desviación del comportamiento óhmico. Sin embargo, esto no es suficiente para descartar la posibilidad que una cierta cantidad de portadores de carga están siendo inyectados y atrapados en el volumen de la EC (trampas superficiales, producto de la compleja estructura y morfología de los polisacáridos). Por otro lado, la línea azul con pendiente $m=2.86$, sugiere que el mecanismo de conducción a través del volumen corresponde a SCLC [166, 167], de manera similar al resultado obtenido para el PVB. En este sentido, la

desviación de m de su valor teórico igual a 2, está relacionado con trampas localizadas en diferentes niveles de energía. Esto se conoce como distribución de energías de atrapamiento [168, 169]. El voltaje de transición (V_{tr}) al cual se da el cambio de una pendiente a otra fue 400 V.

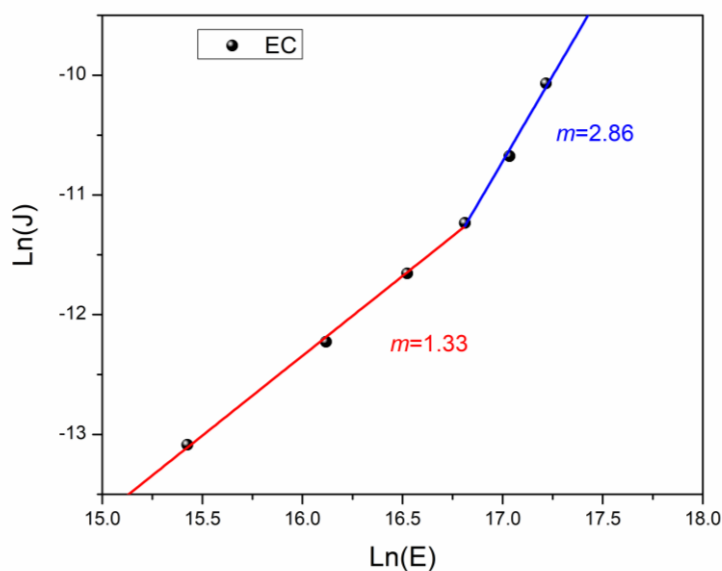


Figura 5.25. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para la EC.

En la tabla 5.5 se resumen los resultados obtenidos del análisis de identificación de los mecanismos de conducción para las matrices poliméricas PVB y EC. Estos resultados se obtuvieron a temperatura ambiente constante (25°C). La fuente de energía que se suministra al material, la constituye escalones de voltaje aplicados, para llevar a cabo diversos movimientos de portadores de carga eléctrica, traducidos en corriente eléctrica. Las matrices PVB y EC, tienen una estructura amorfa (lo cual fue corroborado mediante XRD), por lo que deben poseer trampas para portadores de carga eléctrica en el volumen de material. Aunque en ambas matrices se presenta la inyección de portadores, dada su naturaleza de atrapamiento (distintos grupos químicos), las trampas en la EC son, de mayor profundidad, ya que se requiere de un mayor voltaje para liberar a las cargas atrapadas en esta matriz; de esta manera se manifiestan en forma de corriente eléctrica. Sin embargo, el escenario anterior también puede deberse a

un mayor número de trampas en la EC (pozos de energía por unidad de volumen), lo cual se ve reflejado en los valores de m para la condición $V > V_{tr}$.

Tabla 5.5. Parámetros de mecanismos de conducción para el PVB y la EC.

Material	$J = kE^n$		Schottky	SCLC		
	k	n		V_{tr}	$V < V_{tr}$ m	$V > V_{tr}$ m
PVB	3.54×10^{-22}	2.307	Sí	-----	-----	2.53
EC	3.61×10^{-24}	2.548	Sí	400 V	1.33	2.86

También es importante estudiar el escenario donde la energía suministrada al material sea un incremento de temperatura, para voltajes inferiores a 100 V. En la siguiente sección se presentan los resultados de este análisis, llevándose a cabo el análisis eléctrico dinámico.

5.4.3 Análisis eléctrico dinámico de la EC

Ante la imposibilidad de diferenciar de manera precisa los fenómenos eléctricos en la EC, se utilizó la técnica DEA. Los resultados obtenidos son mediciones de la ε_r^* en función de la frecuencia (de 20 Hz a 2 MHz), a temperaturas constantes diferentes, entre 100 y 200°C. Las figuras 5.26 y 5.27 muestran las curvas isotérmicas obtenidas de ε_r' y ε_r'' respectivamente, para una película delgada con un área de $\approx 314 \text{ mm}^2$ y 20 μm de espesor. En ambas figuras, la forma de las curvas obtenidas es función de la temperatura. En la figura 5.26 se observa que, para las temperaturas de análisis más elevadas, $T \geq 150^\circ\text{C}$, ε_r' disminuye de manera importante cuando la frecuencia aumenta. Este efecto es cada vez menos pronunciado cuando la temperatura de análisis disminuye. Esto se traduce en una mayor capacidad de almacenamiento de carga eléctrica a bajas frecuencias y altas temperaturas. Dicho comportamiento eléctrico está relacionado con mayor capacidad de orientación “elástica” de los dipolos

eléctricos de la EC, pero no es posible identificar otros fenómenos eléctricos, es decir, la inyección y almacenamiento de portadores de carga.

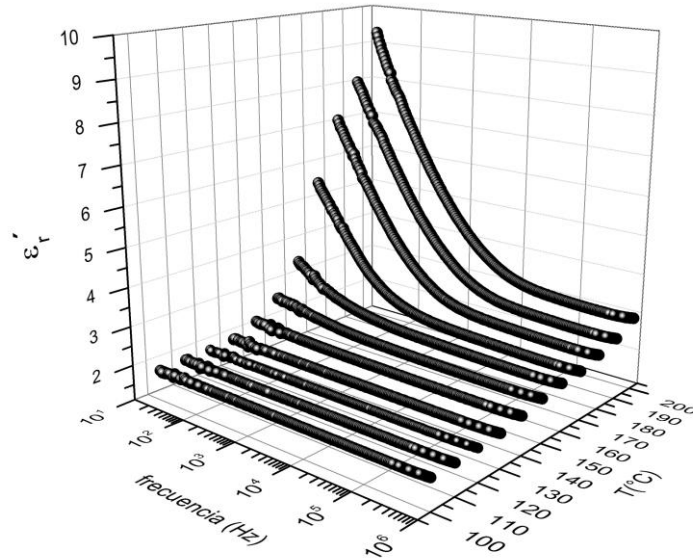


Figura 5.26. ϵ'_r en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

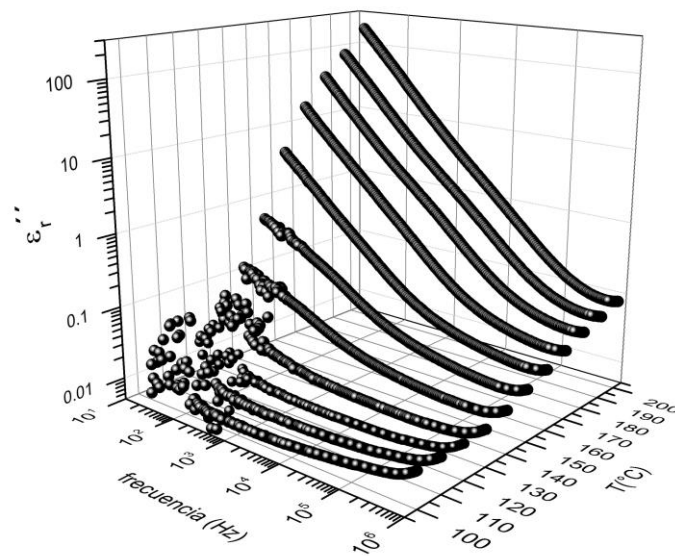


Figura 5.27. ϵ''_r en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

Un aspecto importante por resaltar de la figura 5.27, es la ausencia de un máximo o pico de los fenómenos de relajación eléctrica. A bajas frecuencias y altas

temperaturas, ε_r'' tiene sus valores más altos, pero en cada curva isotérmica, ε_r'' disminuye cuando la frecuencia aumenta; este efecto es menos pronunciado cuando la temperatura disminuye. La ausencia de picos o máximos no significa una completa ausencia de fenómenos de relajación eléctrica en la EC, sino que los posibles fenómenos eléctricos pueden superponerse, debido a su manifestación a temperaturas muy próximas entre sí. En la literatura se ha reportado, a temperaturas mayores a 100°C y bajas frecuencias (20 Hz a 1 kHz), la identificación en la curva ε_r'' de un traslapamiento de la manifestación eléctrica de la transición vítrea y la conducción iónica [147].

Para identificar de una manera clara los fenómenos eléctricos que constituyen el comportamiento eléctrico de la EC, las curvas de las figuras 5.26 y 5.27 fueron utilizadas para el cálculo del módulo eléctrico complejo, M^* ; dicho cálculo se llevó a cabo utilizando las ecuaciones 3.15 y 3.16. En la siguiente sección se describen los resultados obtenidos.

5.4.4 El módulo eléctrico complejo de la EC

De manera análoga al análisis del PVB, se llevó a cabo el análisis para la matriz polimérica de EC. Se calcularon a partir de las curvas de las figuras 5.26 y 5.27, las curvas isotérmicas de M' y M'' , en función de la frecuencia (20 Hz-2 MHz), y temperaturas constantes diferentes (100-200°C). Las figuras 5.28 y 5.29 corresponden a M' y M'' , respectivamente. En ambas figuras se observa que la forma de dichas curvas es función de la temperatura, y para temperaturas iguales o mayores a 160°C, las curvas corresponden a formas típicas de fenómenos de relajación eléctrica. La figura 5.28 muestra que las curvas isotérmicas de M' disminuyen de manera importante cuando la frecuencia aumenta. Este decremento es menos pronunciado cuando la temperatura de análisis disminuye.

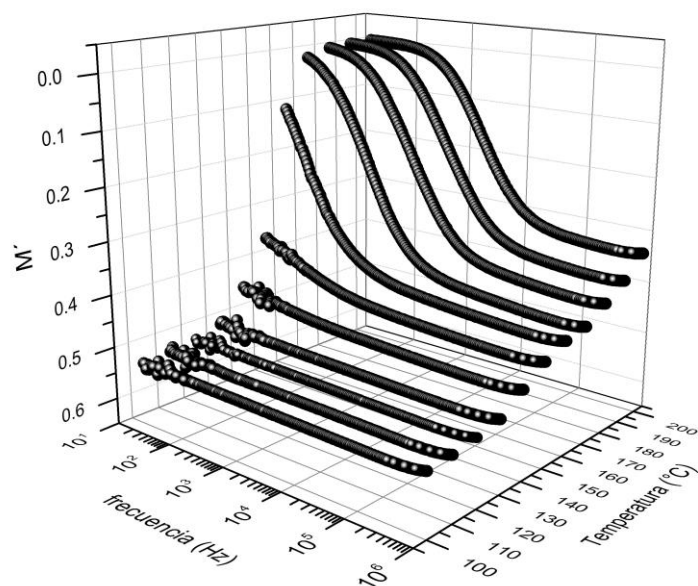


Figura 5.28. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

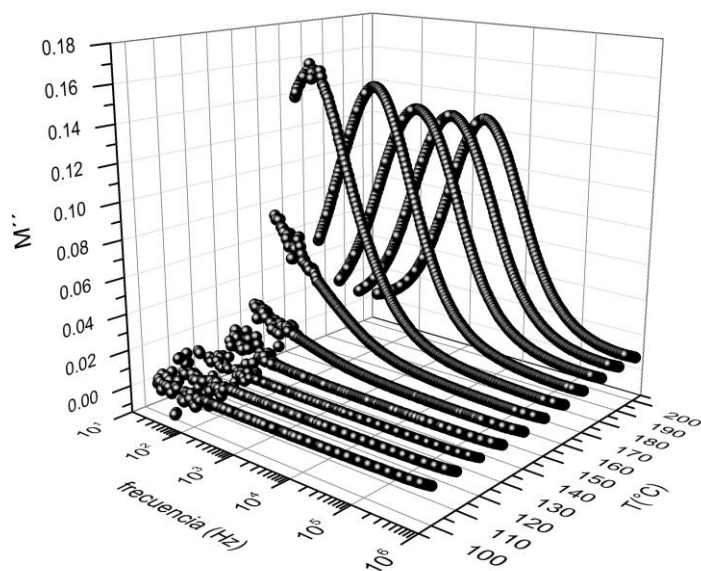


Figura 5.29. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

En la figura 5.29 se observa que para las curvas isotérmicas de M'' se identifican unos picos de relajación para las temperaturas de 160, 170, 180, 190 y 200°C. De acuerdo con la literatura, en el intervalo de temperatura de 100 a 200°C, no se manifiesta el fenómeno de relajación “ α ” (transición vítrea) en polímeros derivados de la celulosa [146, 147]. En base a lo anterior, los picos de relajación

de la figura 5.29 se atribuyen a un fenómeno de relajación eléctrica relacionado con la carga de espacio de la EC.

Con el objetivo de identificar de una manera más clara el fenómeno de carga de espacio en la EC, se construyó un gráfico isócrono a 20 Hz para ε_r'' y para M'' (ver figura 5.30). En este gráfico se corrobora la presencia de un solo pico de relajación en la curva de M'' , para una temperatura de 160°C, y no se logra detectar el pico de relajación correspondiente a la manifestación eléctrica de la transición vítrea. De acuerdo con los resultados obtenidos mediante DMA, éste debería presentarse a una temperatura $T_g=129^\circ\text{C}$. Entre otras, la razón del por qué no se identifica un pico en M'' para la transición vítrea, es debido a la amplitud de dicho pico en comparación con el asociado a la carga de espacio. Existen reportes en la literatura, donde se concluye que los picos de relajación eléctrica asociados a la transición vítrea no se identifican de manera clara a partir de mediciones de la permitividad dieléctrica compleja ε_r^* [56].

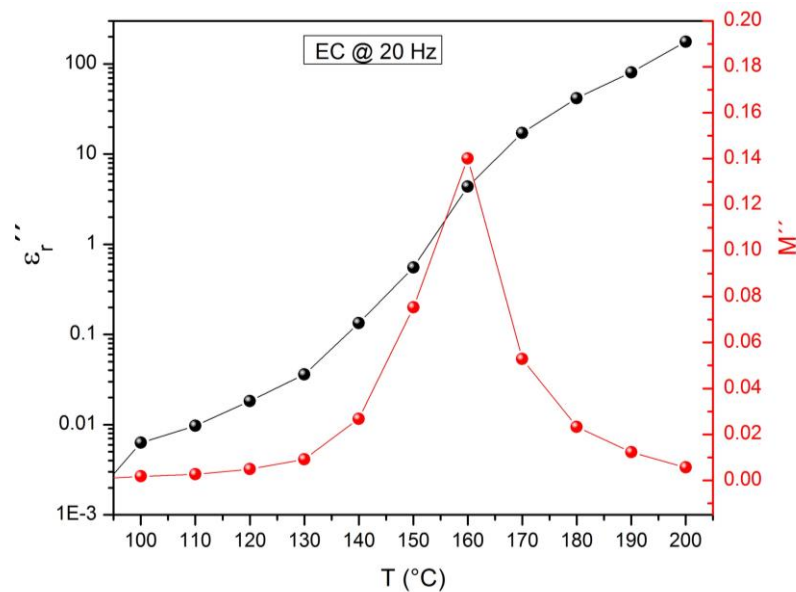


Figura 5.30. Comparativa de ε_r'' y M'' para la EC, en función de la temperatura y a una frecuencia de 20 Hz.

Finalmente, en la figura 5.31 se presentan gráficos isócronos de M'' , para tres frecuencias de análisis (20, 100 y 200 Hz). Se observa que, el incremento de la frecuencia produce un deslizamiento de los picos hacia las altas temperaturas, corroborando a la carga de espacio como un proceso térmicamente activado.

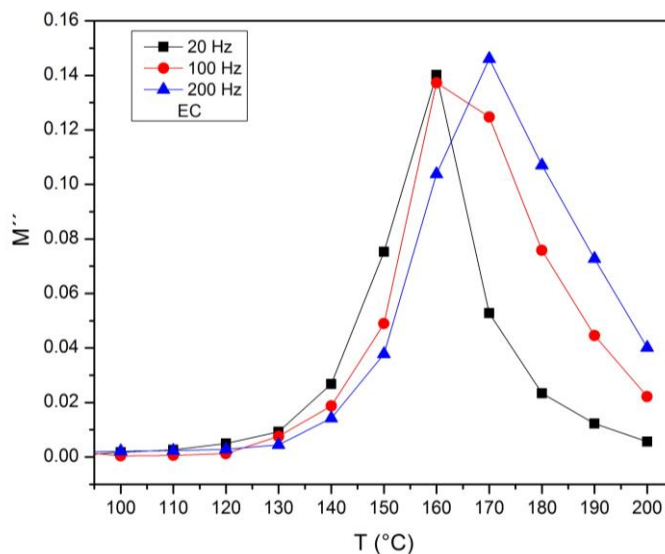


Figura 5.31. M'' para la EC, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes.

Con la finalidad de confirmar que el pico de relajación eléctrica de la figura 5.30 corresponde al fenómeno de carga de espacio, se llevó a cabo un estudio de la muestra de EC mediante corrientes termoestimuladas.

5.4.5 Corrientes termoestimuladas de la EC

Para evaluar las corrientes termoestimuladas (TSDC), el protocolo utilizado fue el siguiente: se aplicó un $V_p = 500$ V en corriente directa para una $T_p = 130^\circ\text{C}$ en un intervalo de 1200 s; después del enfriamiento rápido ($\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$), se cortocircuitó el material y se comenzó el registro de la corriente eléctrica a partir de 40°C , aplicando una rampa de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. La curva de corriente vs temperatura obtenida se presenta en la figura 5.32 (curva continua

en color negro). A manera de referencia, también se presenta el gráfico isócrono de M'' (20 Hz) para la EC.

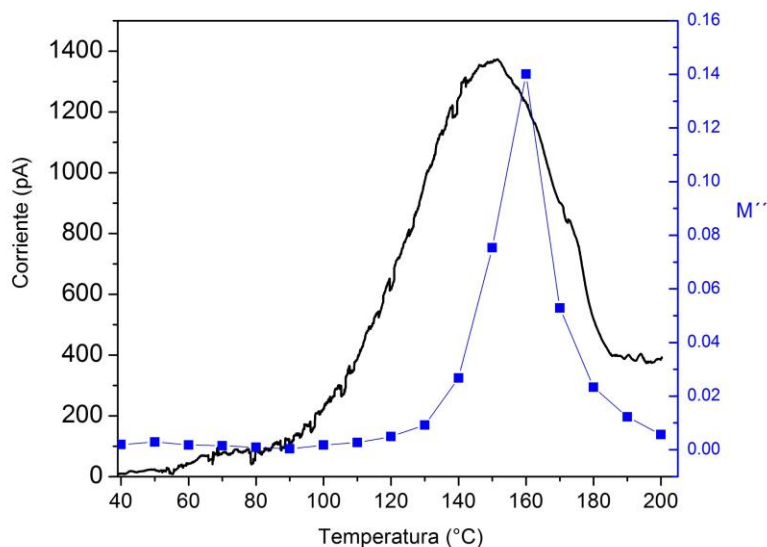


Figura 5.32. Comparativo de TSDC y M'' (20 Hz) para la EC.

En la curva negra se identifica un pico a una temperatura de 150°C, con una amplitud de ~1350 pA. El valor de temperatura al que se presenta este pico es comparable con el obtenido en la curva de M'' . Ambos picos corresponden a la carga de espacio de la EC, lo cual es consistente con lo reportado por Khare y colaboradores. Ellos obtuvieron un pico por TSDC a 140°C, atribuido a la difusión de la carga de espacio a través del volumen o debido a su liberación térmica desde trampas profundas y superficiales [54]. Por otra parte, al comparar la temperatura del pico M'' para el PVB (figura 5.11), con el de M'' para la figura 5.32, se observa para la EC que aparece a mayor temperatura. Esto es un indicador de la diferencia existente entre los tipos de trampas de las matrices poliméricas, donde las trampas en la EC deben ser más profundas (o de mayor energía) que en la matriz de PVB.

En la siguiente sección se presentan los resultados correspondientes al material híbrido EC-Fe₂O₃, con lo cual se busca establecer el efecto de las nanopartículas de óxido de hierro sobre el comportamiento eléctrico de la matriz polimérica EC.

5.5 Resultados y discusión para la EC-Fe₂O₃

En primer lugar, se presentan las curvas obtenidas correspondientes a las corrientes transitorias, con las cuales se identifican los mecanismos de conducción eléctrica de la EC-Fe₂O₃. En segundo lugar, se presentan los resultados obtenidos por DEA. Finalmente, se presenta el cálculo del módulo eléctrico complejo, M^* , mediante el cual se logran identificar los fenómenos que rigen el comportamiento eléctrico del material híbrido.

5.5.1 Corrientes transitorias de la EC-Fe₂O₃

En la figura 5.33 se presentan las curvas $I(t)$ obtenidas para las películas delgadas de EC-Fe₂O₃, con un espesor $\sim 20 \mu\text{m}$ y un área efectiva de 314 mm^2 . Estos resultados fueron obtenidos utilizando el siguiente protocolo: se aplicaron voltajes constantes de corriente directa en forma de escalón, a temperatura ambiente, durante un intervalo de tiempo de 60 s para cada uno, tiempo durante el cual se llevó a cabo el registro de $I(t)$. Los voltajes aplicados fueron de 100, 200, 300, 400, 500 y 600 V.

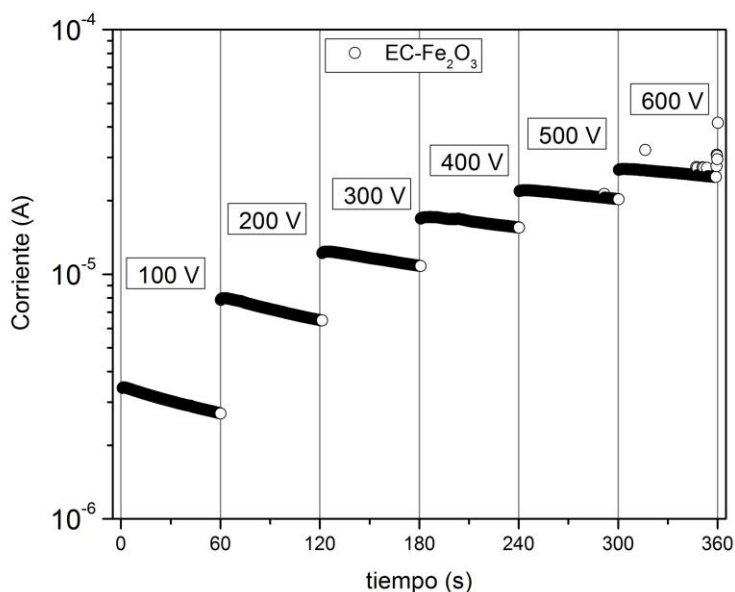


Figura 5.33. Corriente vs tiempo para la EC-Fe₂O₃.

En las curvas $I(t)$ de la figura 5.33 se identifica de manera clara un incremento global de la corriente cuando el voltaje se incrementa. En todas las curvas, la corriente disminuye en el tiempo, pero dicho decremento es menos pronunciado si el voltaje aumenta. Cabe destacar que en el material híbrido se tienen dipolos eléctricos inherentes a las cadenas poliméricas de la EC, así como dipolos eléctricos del tipo Fe-O, propios de las nanopartículas de Fe_2O_3 , contribuyendo al valor de corriente eléctrica. Aunado a lo anterior, existe la posibilidad de presentarse inyección de portadores de carga al material híbrido por efecto del voltaje aplicado y, de esta manera, contribuir al valor de la corriente eléctrica.

Para identificar si en las curvas $I(t)$, existe la posibilidad de inyectar portadores de carga a través de la interfaz electrodo-EC- Fe_2O_3 , se construyeron curvas corriente vs voltaje, en las que se identifican los mecanismos de conducción. En la siguiente sección se presentan y discuten los resultados obtenidos.

5.5.2 Mecanismos de conducción eléctrica de la EC- Fe_2O_3

A partir de la figura 5.33, se tomaron parejas de datos de I y V , para un tiempo constante de 60 s, con los que se construyeron los gráficos de la figura 5.34.

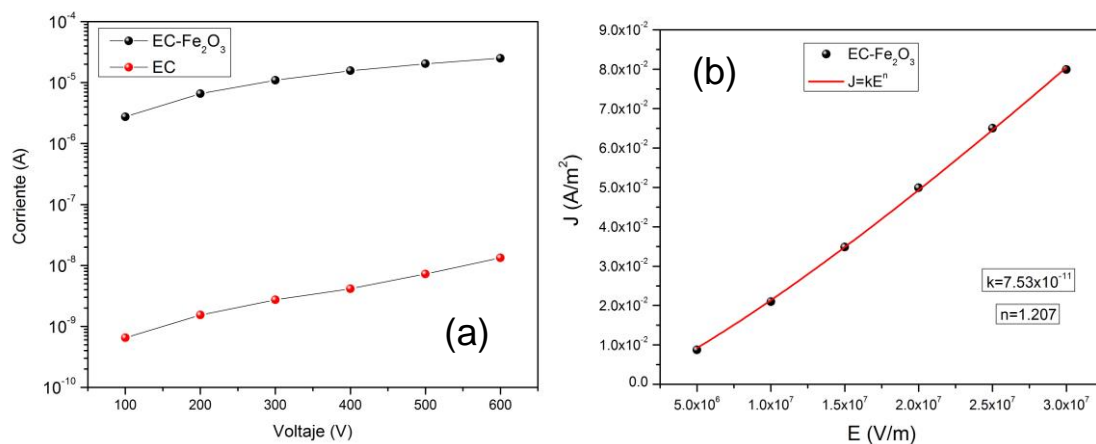


Figura 5.34. (a) Curvas corriente vs voltaje para la EC y la EC- Fe_2O_3 , (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (EC- Fe_2O_3).

En la figura 5.34a se identifica para el material híbrido que la curva $I(V)$ es globalmente mayor a la curva de la EC, lo cual es efecto de las nanopartículas de óxido de hierro. Ambas curvas no se ajustan a la ley de Ohm, pero se logran ajustar a una ley de potencia (ecuación 5.1), figura 5.34b. La tabla 5.6 (presentada en párrafos posteriores) corresponde a un comparativo de los parámetros k y n obtenidos para la EC y el material híbrido EC-Fe₂O₃. La diferencia entre los parámetros son evidencia cualitativa del efecto de las nanopartículas dispersas en la matriz EC. A partir de los gráficos de la figura 5.34, no fue posible identificar los fenómenos eléctricos que rigen el comportamiento eléctrico del material híbrido estudiado, razón por la cual se procedió a identificar los mecanismos de conducción presentes.

Para la identificación de los mecanismos de conducción controlados por la interfaz, a partir de los datos de la figura 5.34 se construyó el gráfico $\ln(J)$ vs \sqrt{E} , que corresponde al criterio propuesto para identificar el mecanismo de conducción tipo Schottky. En la figura 5.35 se presenta el gráfico obtenido, donde la mayor parte de los datos calculados se logran ajustar a una línea recta, siendo indicador de un comportamiento eléctrico correspondiente al modelo de Schottky.

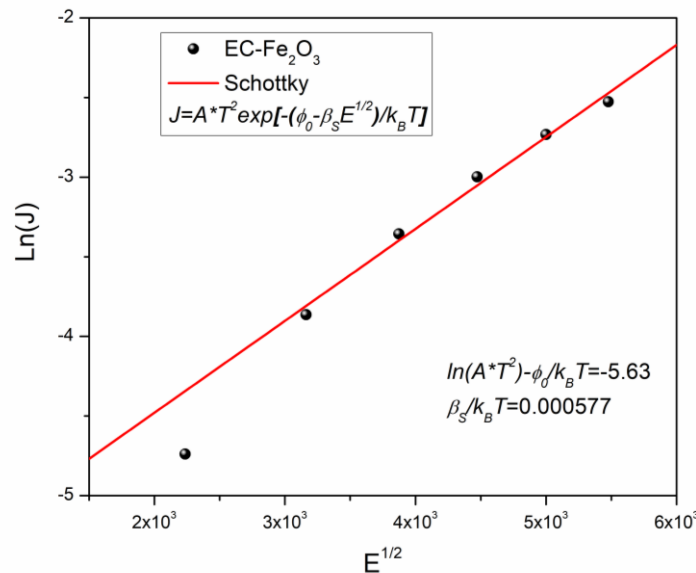


Figura 5.35. Gráfico de Schottky para la EC-Fe₂O₃.

Lo anterior sugiere que, a voltajes iguales o mayores a 200 V (a temperatura ambiente), los portadores de carga son inyectados al material híbrido a través de la interfaz. Estos portadores pueden ser atrapados en pozos de energía o trampas (superficiales o profundas), característicos de la estructura local del material híbrido.

Para la identificación de los mecanismos de conducción controlados por el volumen, se construyó el gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, a partir de la figura 5.34, con la finalidad de observar un cambio de pendiente. En la figura 5.36 se presenta el gráfico obtenido, y se identifica una sola pendiente, $m=1.23$. El hecho de no observar un cambio de pendiente significa que los portadores de carga eléctrica, inyectados a la muestra, experimentan una movilidad restringida por efecto de las trampas superficiales o profundas. No se proporciona la energía o voltaje necesario para liberarlos de dichas trampas, razón por la cual no se manifiestan con una densidad de corriente. En base a lo anterior, se establece que la densidad de corriente en la figura 5.36 debe estar asociada a la inyección de portadores de carga, más la contribución del fenómeno de orientación dipolar.

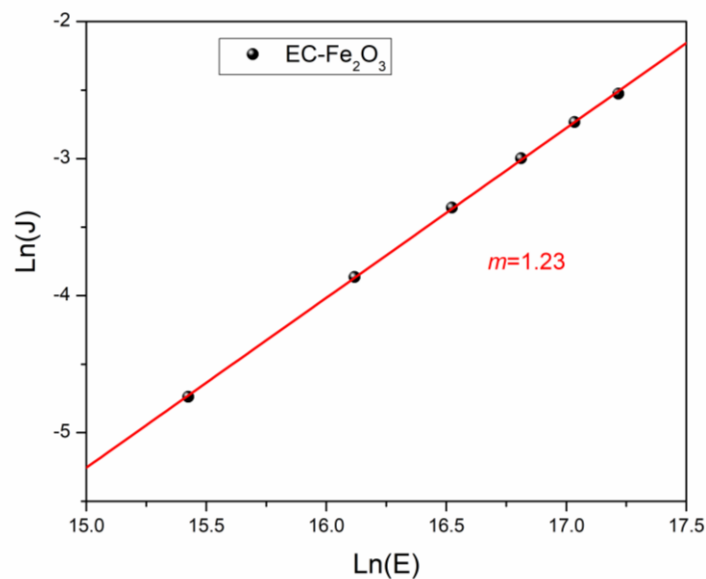


Figura 5.36. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para la $\text{EC-Fe}_2\text{O}_3$.

La tabla 5.6 resume los parámetros de modelado de la ecuación 5.1, aplicada a los datos de la figura 5.34, y los parámetros de los modelos físicos utilizados para determinar los mecanismos de conducción para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Tabla 5.6. Parámetros de mecanismos de conducción para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Material	$J = kE^n$		Schottky	SCLC		
	k	n		V_{tr}	$V < V_{tr}$ m	$V > V_{tr}$ m
EC	3.61×10^{-24}	2.548	Sí	400 V	1.33	2.86
EC-Fe ₂ O ₃	7.53×10^{-11}	1.207	Sí	---	1.23	---

De acuerdo con la tabla 5.6, si en la matriz EC existen nanopartículas con momento dipolar eléctrico definido (dipolos eléctricos tipo Fe-O), dichas nanopartículas contribuyen a la formación de trampas profundas [170], llevando a limitar la movilidad de los portadores de carga eléctrica, generando un incremento de la energía necesaria para liberar a dichos portadores, de tal forma que en la figura 5.36, no se evidencia el fenómeno de carga de espacio. Con la finalidad de corroborar la presencia o ausencia de la carga de espacio en el material analizado, se llevó a cabo un estudio a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, para lo cual, el material híbrido se sometió a un análisis eléctrico dinámico. Los resultados obtenidos se describen en la siguiente sección.

5.5.3 Análisis eléctrico dinámico de la EC-Fe₂O₃

En la figura 5.37 se muestra la parte real de la ϵ_r^* , en función de la frecuencia (20 Hz-2 MHz), para temperaturas constantes, en un intervalo de 100 a 200°C. La EC-Fe₂O₃ tiene su valor más alto de ϵ_r' , en una región correspondiente a las bajas frecuencias y altas temperaturas. A una temperatura de 200°C, la curva isotérmica de ϵ_r' disminuye de manera importante cuando la frecuencia aumenta. Para las curvas a temperaturas menores a 200°C, el decremento de ϵ_r' es menos pronunciado a medida que aumenta la frecuencia, lo cual es función del tipo y del

número de portadores de carga eléctrica que se orientan o se desplazan con el campo eléctrico aplicado.

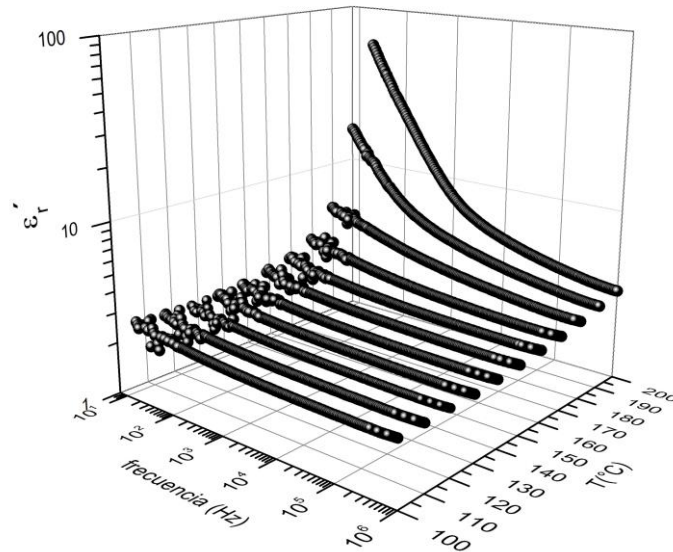


Figura 5.37. ϵ''_r en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC-Fe₂O₃.

En comparación con los resultados obtenidos para la matriz EC (figura 5.26), los valores de la permitividad global para el material híbrido EC-Fe₂O₃ se han incrementado, lo que se traduce en un incremento en la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica, producto de la presencia de las nanopartículas de óxido de hierro; esto también puede ser factor para la generación de carga de espacio en la matriz de EC, la cual modifica la distribución del campo eléctrico local en el volumen de material.

En la figura 5.38 se presenta la parte imaginaria de la ϵ_r^* . Se observa un incremento de la disipación de cargas eléctricas, a altas temperaturas y bajas frecuencias. No se detectan picos asociados a algún fenómeno de relajación, como se presentó para la EC. A frecuencias cercanas a 1 MHz, se observa un ligero incremento de ϵ''_r ; esto es debido a corrientes parásitas.

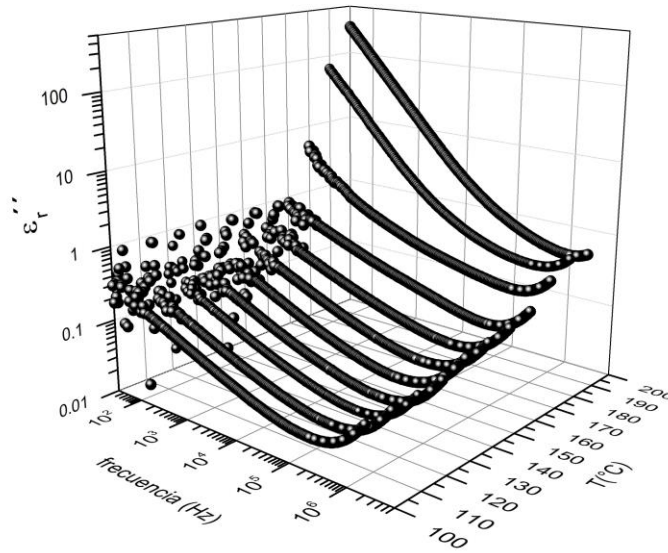


Figura 5.38. ϵ''_r en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC-Fe₂O₃.

Debido a que en la figura 5.38 no es posible identificar de manera clara el o los picos de relajación característicos del material híbrido EC-Fe₂O₃, se procedió al cálculo de M' y M'' a partir de los datos de las figuras 5.37 y 5.38.

5.5.4 El módulo eléctrico complejo de la EC-Fe₂O₃

Con la finalidad de disminuir los efectos de la conductividad sobre la curva de la parte imaginaria de ϵ_r^* , se calculó la parte real y la parte imaginaria del M^* . En la figura 5.39 se presenta M' , y en la figura 5.40 se presenta M'' , ambas en función de la frecuencia y la temperatura. Las curvas de estas figuras presentan formas típicas de, al menos, un fenómeno de relajación eléctrica, lo cual se identifica de manera más clara en la figura 5.40. Se observan algunos picos en las curvas isotérmicas de M'' , en la región de temperatura de 180-200°C, los cuales se deslizan a altas frecuencias conforme se incrementa la temperatura (característica de un proceso térmicamente activado). Dada la naturaleza del material híbrido, esto puede asociarse al fenómeno de carga de espacio, y corresponde a un fenómeno de polarización interfacial, presumiblemente

originado por acumulación de carga eléctrica en la interfaz generada entre la compleja estructura de la EC y las nanopartículas de Fe_2O_3 .

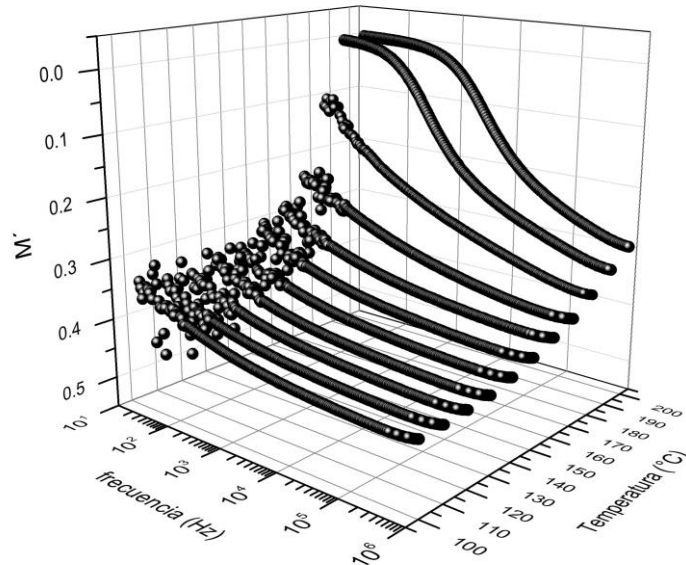


Figura 5.39. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC- Fe_2O_3 .

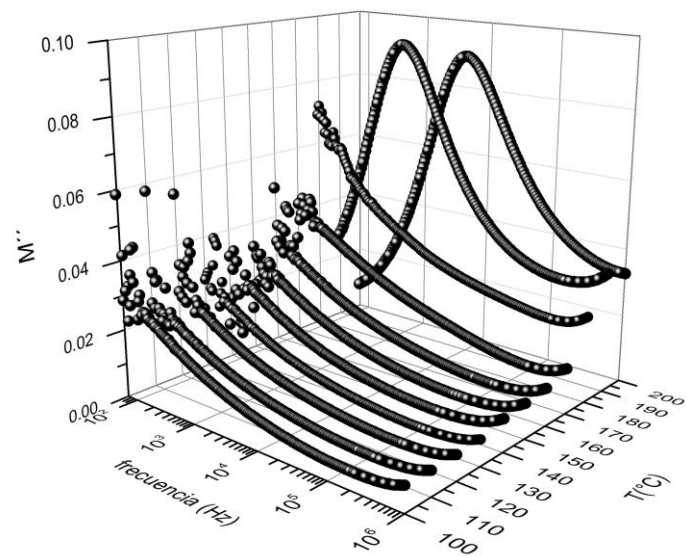


Figura 5.40. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC- Fe_2O_3 .

A manera de comparación, se ha construido un gráfico para ϵ_r'' y para M'' , a una frecuencia de 20 Hz, en función de la temperatura. En la figura 5.41 se observa

un pico a un valor de temperatura de 180°C, para la curva de M'' . Se ha alcanzado un incremento del valor de la temperatura a la cual se manifiesta este fenómeno, respecto a lo observado en la EC ($M''_{\text{máx}}=160^\circ\text{C}$), este pico es asociado al fenómeno de relajación de la carga de espacio, deslizado a altas temperaturas debido a la presencia de las nanopartículas. Este último comportamiento es el resultado de trampas de mayor profundidad energética en el material híbrido en comparación con la matriz polimérica de EC.

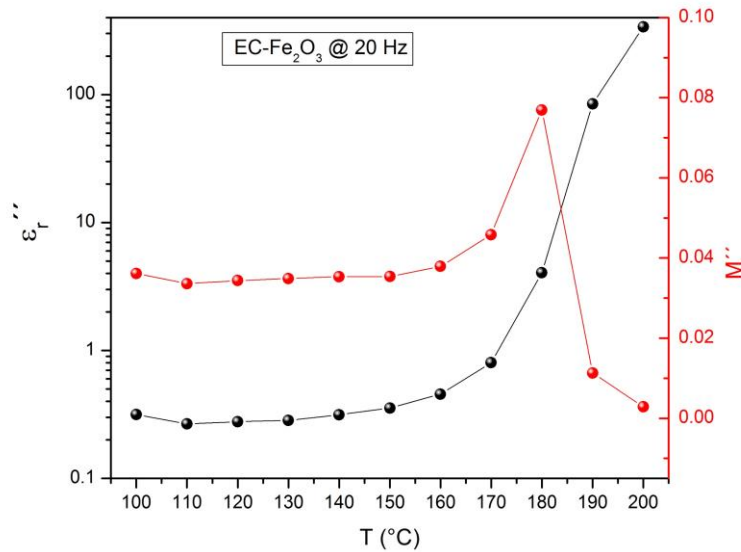


Figura 5.41. Comparativa de ϵ'' y M'' para la EC-Fe₂O₃, en función de la temperatura, a una frecuencia de 20 Hz.

Finalmente, en la figura 5.42 se presenta para la EC-Fe₂O₃, M'' en función de la temperatura, para tres frecuencias de análisis (20, 100 y 200 Hz). Se observa como los máximos o picos se deslizan a altas temperaturas, a medida que se incrementa la frecuencia; este mismo comportamiento se obtuvo para la EC. Esto corrobora que la carga de espacio es un mecanismo térmicamente activado.

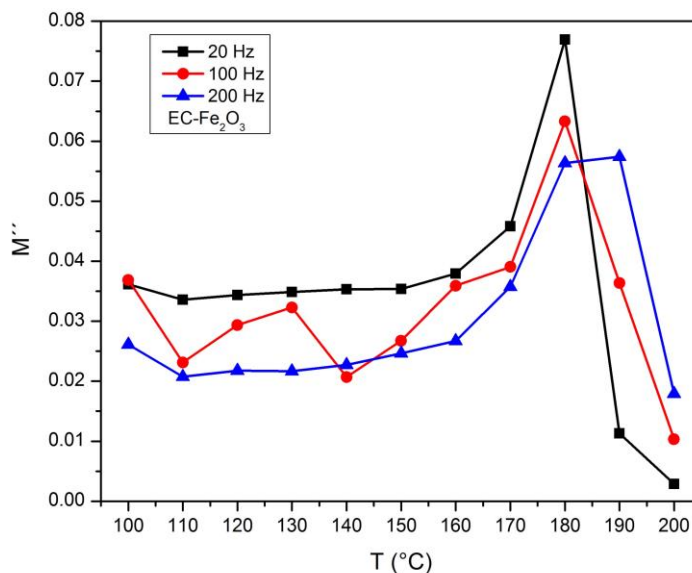


Figura 5.42. M'' para la EC-Fe₂O₃, en función de la temperatura, y de tres frecuencias diferentes.

En este capítulo se abordó el estudio del comportamiento eléctrico de los materiales híbridos PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃, y sus respectivas matrices poliméricas PVB y EC. Se obtuvieron curvas $I(t)$, a partir de las cuales se consiguió información significativa sobre los fenómenos eléctricos (orientación dipolar y carga de espacio). Con ayuda de los modelos físicos que describen los mecanismos de conducción en la interfaz y a través del volumen, se identificaron los escenarios que generan carga de espacio. Se utilizó la técnica DEA, con la cual se estudiaron las capacidades de almacenamiento y disipación de carga eléctrica de los materiales bajo estudio; no fue posible identificar el fenómeno de la carga de espacio. Para ello, se abordaron dichos resultados empleando el marco teórico del módulo eléctrico complejo, M^* , permitiendo caracterizar dicho fenómeno como un proceso térmicamente activado. El desarrollo de la técnica TSDC permitió corroborar la presencia de carga de espacio en el PVB y la EC. En el siguiente capítulo se presentan las conclusiones y perspectivas obtenidas de este trabajo de investigación.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES Y PROSPECTIVAS

En este trabajo de investigación se desarrollaron y se estudió el comportamiento eléctrico de dos materiales poliméricos híbridos. El primero de ellos constituido de nanopartículas de óxido de hierro en una matriz de PVB. El segundo, también con nanopartículas de óxido de hierro, pero en una matriz de EC; este último además es biocompatible. Los dos materiales poliméricos híbridos, fueron estudiados con la finalidad de identificar su carga de espacio y, de esta manera, determinar el efecto de la presencia de nanopartículas de óxido de hierro en las matrices poliméricas respectivas. A continuación, se presentan las conclusiones generales de esta investigación:

- Se demostró que es posible sintetizar materiales híbridos magnéticos, mediante un método de síntesis de coprecipitación en dos etapas, cuyas nanopartículas de óxido de hierro poseen tamaños menores a los 10 nm, con una distribución homogénea en la matriz polimérica.
- Las fases de óxido de hierro sintetizadas en ambos materiales híbridos corresponden a maghemita o magnetita. También se identificó la presencia de oxihidróxidos de hierro, los cuales predominan en la interfaz nanopartícula-polímero.
- Las nanopartículas de Fe_2O_3 , en ambos materiales híbridos poseen un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.
- Las corrientes eléctricas transitorias determinadas a temperatura ambiente permitieron identificar mecanismos de conducción controlados por la interfaz electrodo-polímero, y mecanismos de conducción controlados por el volumen. Para el caso de las matrices poliméricas PVB y EC, los resultados pueden ser descritos mediante el modelo de Schottky, lo que implica la posibilidad de inyectar electrones a las matrices por efecto del voltaje aplicado. En lo que respecta a los materiales híbridos, se

identifican corrientes eléctricas asociadas a la orientación de dipolos eléctricos y, al incrementar el voltaje aplicado, corrientes eléctricas asociadas al fenómeno de carga de espacio. Para el PVB, la corriente limitada por carga de espacio se manifestó a voltajes iguales o mayores a 200 volts, y para la EC, dicho fenómeno se manifestó a voltajes iguales o mayores a 400 volts. La diferencia se debe a la existencia de diferentes trampas superficiales y profundas, y se sugiere la presencia de trampas de mayor energía en la EC.

- Los resultados obtenidos del análisis mediante la técnica de TSDC para las dos matrices PVB y EC, corroboran que, en ambos casos, existe carga de espacio cuando se incrementa la temperatura (alrededor de la temperatura de transición vítrea).
- En lo referente a los materiales híbridos, para el PVB-Fe₂O₃, se corrobora mediante el modelo Schottky, al igual que la matriz PVB, la posibilidad de inyectar electrones al material. La corriente eléctrica controlada por el volumen se relaciona con la orientación de dipolos eléctricos en el material híbrido. No se identifica una corriente limitada por carga de espacio en comparación con la matriz PVB, siendo esto un efecto de la presencia de nanopartículas de óxido de hierro.
- En lo que respecta al material híbrido EC-Fe₂O₃, el modelo de Schottky sugiere la posibilidad de inyectar electrones. Se identificó corriente eléctrica controlada por el volumen de material, la cual corresponde en su mayor parte a la orientación de dipolos. No se logró detectar corriente eléctrica asociada a la carga de espacio en el intervalo de voltajes analizados, debido a que, a temperatura ambiente, el voltaje necesario para liberar las cargas eléctricas atrapadas debe ser mayor a los 600 volts.
- Los resultados obtenidos a partir del análisis eléctrico dinámico permitieron tener acceso a información sobre la naturaleza dipolar de las muestras. Se obtuvo un incremento de la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica en los materiales híbridos respecto a las matrices

poliméricas. Sin embargo, a partir de estos resultados no fue posible identificar la presencia de carga de espacio.

- Se demostró que, bajo el marco del módulo eléctrico complejo, es viable determinar la carga de espacio en materiales poliméricos, tomando como base los resultados del análisis eléctrico dinámico. Esta herramienta matemática es útil para determinar fenómenos de relajación eléctrica donde la conductividad enmascara dichos resultados. Se determinó la presencia de carga de espacio, la cual aparece a mayor temperatura para la EC y la EC-Fe₂O₃, en comparación con el PVB y el PVB-Fe₂O₃. Esto es un indicador de la diferencia energética que existe entre el tipo de trampas, siendo las trampas en la EC más profundas que las trampas del PVB.
- Estos estudios posicionan al PVB, PVB-Fe₂O₃, EC y EC-Fe₂O₃ como candidatos para el diseño y desarrollo de termo-electrets, sensores o actuadores en áreas de la ingeniería electrónica y mecatrónica.

Algunas prospectivas que se proponen son las siguientes:

- Estudiar el efecto de la concentración de nanopartículas de óxido de hierro sobre la carga de espacio.
- Desarrollar técnicas de caracterización que permitan obtener perfiles de carga de espacio de un material polimérico a lo largo del volumen.
- Desarrollar modelos eléctricos fraccionarios (aplicación del cálculo fraccional) para una mejor descripción de las curvas del análisis eléctrico dinámico bajo el marco del módulo eléctrico complejo.
- Estudiar diferentes tipos de nanopartículas inorgánicas, y comparar con partículas a escala micrométrica, para identificar cómo afectan a la carga de espacio y la relajación principal.

Referencias

- [1] Sanchez C., Arribart H., Giraud Guille M. M.; "Biomimetism and bioinspiration as tools for the design of innovative materials and systems", *Nature Materials*, 4, 2005, pp. 277-288.
- [2] López-Walle B., Reyes-Melo E., López-Cuellar E.; "Los materiales híbridos en el desarrollo de sistemas mecatrónicos", *Ingenierías*, 14 (53), 2011, pp.35-43.
- [3] Puente-Córdova J. G. Síntesis y caracterización de un material híbrido de matriz polimérica de polivinil butiral. Tesis maestría, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2013.
- [4] Fothergill J. C.; "Ageing, space charge and nanodielectrics: ten things we don't know about dielectrics", *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2007, pp. 1-10.
- [5] Fleming R. J.; "Space charge in polymers, particularly polyethylene", *Brazilian Journal of Physics*, 29, 1999, pp. 280-294.
- [6] Martínez-Vega J., ed. *Dielectric Materials for Electrical Engineering*. ISTE-Wiley, 2010.
- [7] Mazzanti G., Chen G., Fothergill J. C., Hozumi N., Li J., Marzinotto M., Mauseth F., Morshuis P., Reed C., Tzimas A., Wu K.; "A protocol for space charge measurements in full-size HVDC extruded cables", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 22 (1), 2015, pp. 21-34.
- [8] Li J., Zhang Y., Xia Z., Qin X., Peng Z.; "Action of space charge on aging and breakdown of polymers", *Chinese Science Bulletin*, 46, 2001, pp. 796-800.
- [9] Lewis T. J.; "Ageing - a perspective", *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 17 (4), 2001, pp. 6-16.

- [10] Mazzanti G., Montanari G. C., Dissado L. A.; “Electrical aging and life models: the role of space charge”, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 12 (5), 2005, pp. 876-890.
- [11] Campanella A., Bras A., Raftopoulos K. N., Papadakis C. M., Vassiliadou O., Kyritsis A., Appavou M. S., Müller-Buschbaum P., Frielinghaus H.; “Dielectric relaxations of nanocomposites composed of HEUR polymers and magnetite nanoparticles”, Polymer, 96, 2016, pp. 70-80.
- [12] Luna-Martínez J. F., Reyes-Melo E., González-González V., Torres-Castro A., Guerrero-Salazar C., Sepúlveda-Guzmán S.; “Iron oxide nanoparticles obtained from a Fe(II)-chitosan polymer film”, Materials Science Forum, 644, 2010, pp. 51-55.
- [13] Luna-Martínez J. F., Reyes-Melo E., González-González V., Guerrero-Salazar C., Torres-Castro A., Sepúlveda-Guzmán S.; “Synthesis and characterization of a magnetic hybrid material consisting of iron oxide in a carboxymethyl cellulose matrix”, Journal of Applied Polymer Science, 127, 2013, pp. 2325-2331.
- [14] Quan H., Chen D.; “Enhanced dielectric properties induced by hematite nanoparticles in poly(vinylidene fluoride) composites”, Ferroelectrics, 494 (1), 2016, pp. 43-51.
- [15] Wu W., He Q., Jiang Ch.; “Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies”, Nanoscale Research Letters, 3, 2008, pp. 397-415.
- [16] Mohapatra M., Anand S.; “Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review”, International Journal of Engineering, Science and Technology, 2 (8), 2010, pp. 127-146.
- [17] Sepúlveda-Guzmán S., Pérez-Camacho O., Rodríguez-Fernández O., García-Zamora M.; “*In situ* preparation of magnetic nanocomposites of goethite in a styrene—

maleimide copolymer template”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 294, 2005, pp.47-50.

[18] Xiong R., Wang Y., Zhang X., Lu C.; “Facile synthesis of magnetic nanocomposites of cellulose@ultrasml iron oxide nanoparticles for water treatment”, RSC Advances, 4, 2014, pp. 22632–22641.

[19] Garza-Navarro M. A. Desarrollo de compósitos quitosán/MFe₂O₄ y descripción de su viscoelasticidad magnética. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2009.

[20] Garza-Navarro M. A., González-González V. A., Torres-Castro A., Hinojosa M., García-Loera A., José-Yacamán M.; “Elaboration of superparamagnetic cobalt–ferrite nanocomposites from films of chitosan chelates”, Journal of Applied Polymer Science, 117, 2010, pp. 785-792.

[21] Garza-Navarro M., González V., Hinojosa M., Torres-Castro A.; “Preparation of chitosan/magnetite polymeric-magnetic films”, Revista Mexicana de Física S, 57 (2), pp. 51-56.

[22] Reyes-Melo M. E., Garza-Navarro M. A., González-González V. A., Guerrero-Salazar C. A., Martínez-Vega J., Ortiz-Méndez U.; “Application of fractional calculus to the modeling of the complex magnetic susceptibility for polymeric-magnetic nanocomposites dispersed into a liquid media”, Journal of Applied Polymer Science, 112, 2009, pp. 1943-1948.

[23] Garza-Navarro M. A., Reyes-Melo M. E., González-González V., Guerrero-Salazar C., Ortiz-Méndez U.; “Modeling of isochronal complex magnetic susceptibility of polymer–magnetic nanocomposites using fractional calculus”, Journal of Applied Polymer Science, 123, 2012, pp. 2154-2161.

[24] Luna-Martínez J. F. Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados a base de una matriz polimérica de carboximetilcelulosa. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2011.

[25] Luna-Martínez J. F., Hernández-Uresti D. B., Reyes-Melo M. E., Guerrero-Salazar C. A., González-González V. A., Sepúlveda-Guzmán S.; "Synthesis and optical characterization of ZnS–sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films", Carbohydrate Polymers, 84, 2011, pp. 566-570.

[26] López-Walle B. C., Reyes-Melo E.; Characterization and dynamics of polymer microactuators. Chapter 2. M. Rakotondrabe ed., Smart Materials-Based Actuators at the Micro/Nano-Scale. Springer New York, 2013, pp. 15-39.

[27] Suárez-Sandoval F., López-Walle B. C.; "Microinterruptor magnético con material híbrido", Ingenierías, 16 (60), 2013, pp. 27-34.

[28] Lewis T. J.; "Nanometric dielectrics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1 (5), 1994, pp. 812-825.

[29] Nelson J. K.; "Overview of nanodielectrics: insulating materials of the future", Proceedings of the Electrical Insulation Conference, 2007, pp. 229-235.

[30] Fréchette M. F., Trudeau M. L., Alamdari H. D., Boily S.; "Introductory remarks on nanodielectrics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 11 (5), 2004, pp. 808-818.

[31] Lau K. Y., Vaughan A. S., Chen G.; "Nanodielectrics: opportunities and challenges", IEEE Electrical Insulation Magazine, 31 (4), 2015, pp. 45-54.

[32] Chakraborty H., Sinha A., Chabri S., Bhowmik N.; "Effect of space charge density and high voltage breakdown of surface modified alumina reinforced epoxy composites", Transactions on Electrical and Electronic Materials, 14 (3), 2013, pp. 121-124.

[33] Fleming R. J., Ammala A., Casey P. S., Lang S. B., "Conductivity and space charge in LDPE containing nano- and micro-sized ZnO particles", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15 (1), 2008, pp. 118-126.

[34] Ishimoto K., Kanegae E., Ohki Y., Tanaka T., Sekiguchi Y., Murata Y., Reddy C. C.; "Superiority of dielectric properties of LDPE/MgO nanocomposites over microcomposites", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 16 (6), 2009, pp. 1735-1742.

[35] Fleming R. J., Pawlowski T., Ammala A., Casey P. S., Lawrence K. A.; "Electrical conductivity and space charge in LDPE containing TiO₂ nanoparticles", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 12 (4), 2005, pp. 745-753.

[36] Ma X., Zhang P., Fan Y., Chen H., Yang R.; "Effect of nanoparticles loading on space charge characteristic of Al₂O₃-silicone rubber nanocomposites", IEEE International Forum on Strategic Technology, 2012, pp. 1-4.

[37] Teyssedre G., Vu T. T. N., Laurent C.; "Negative differential mobility for negative carriers as revealed by space charge measurements on crosslinked polyethylene insulated model cables", Applied Physics Letters, 107, 2015, 252901, 4pp.

[38] Thomas C., Teyssedre G., Laurent C.; "Space-charge dynamic in polyethylene: from dc to ac stress", Journal of Physics D: Applied Physics, 44, 2011, 015401, 8 pp.

[39] Agnel S., Castellon J., Nothinger Jr P., Toureille A., Franceschi J-L., Laurent C., Marty-Dessus D., Mary D., Petre A., Teyssedre G.; "Comportement diélectrique du polyéthylène

téréphthalate (PET). Mesures de charges d'espace", *Revue internationale de génie électrique*, 8, 2005, pp. 205-220.

[40] Mudarra M., Belana J., Cañadas J. C., Diego J. A.; "Polarization time effect on PMMA space-charge relaxation by TSDC", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 1998, pp. 1971-1980.

[41] Mudarra M., Joumha A., Belana J., Toureille A.; "Study of poly(methyl methacrylate) relaxations by thermally stimulated depolarization currents and the thermal step method", *Polymer*, 40, 1999, pp. 6977-6983.

[42] Mudarra M., Belana J.; "Study of poly(methyl methacrylate) space charge relaxation by TSDC", *Polymer*, 38 (23), 1997, pp. 5815-5821.

[43] Hoang M-Q., Boudou L., Le Roy S., Teyssedre G.; "Dissociating space charge processes from orientation polarization in poly(ethylene naphthalate) films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (45), 2014, 455306, 8pp.

[44] Wu Y-H., Zha J-W., Li W-K., Wang S-J., Dang Z-M.; "A remarkable suppression on space charge in isotatic polypropylene by inducing the β -crystal formation", *Applied Physics Letters*, 107, 2015, 112901, 5pp.

[45] Mudarra M., Belana J., Cañadas J. C., Diego J. A., Sellares J., Díaz-Calleja R., Sanchís M. J.; "Space charge relaxation in polyetherimides by the electric modulus formalism", *Journal of Applied Physics*, 88 (8), 2000, pp. 4807-4812.

[46] Arous M., Karray F., Hammami H., Perrier G.; "Study of the space charge relaxation in poly ether ether ketone (PEEK)", *Physical and Chemical News*, 10, 2003, pp. 05-07.

- [47] Hasegawa Y., Ohki Y., Fukunaga K., Mizuno M., Sasaki K.; "Complex permittivity spectra of various insulating polymers at ultrawide-band frequencies", *Electrical Engineering in Japan*, 198 (3), 2017, pp. 11-18.
- [48] Coelho R.; "On the static permittivity of dipolar and conductive media - an educational approach", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131-133, 1991, pp. 1136-1139.
- [49] Tian F., Ohki Y.; "Electric modulus powerful tool for analyzing dielectric behavior", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 21 (3), 2014, pp. 929-931.
- [50] Jain K., Kumar N., Mehendru P. C.; "Electrical and dielectric properties of polyvinyl butyral I. Studies of charge storage mechanism", *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (11), 1979, pp. 1958-1963.
- [51] Funt B. L.; "Dielectric dispersion in solid polyvinyl butyral", *Canadian Journal of Chemistry*, 30 (2), 1952, pp. 84-91.
- [52] Mehendru P. C., Kumar N., Arora V. P., Gupta N. P.; "Dielectric relaxation studies in polyvinyl butyral", *The Journal of Chemical Physics*, 77 (7), 1982, pp. 4232-4235.
- [53] Saad G. R., El-Shafee E., Sabaa M. W.; "Dielectric and mechanical properties in the photodegradation of poly(vinyl butyral) films", *Polymer Degradation and Stability*, 47, 1995, pp. 209-215.
- [54] Khare P. K., Verma A., Paliwal S. K.; "Thermally stimulated current and electrical conduction in metal (1)-ethyl cellulose-metal (1)/(2) systems", *Bulletin of Materials Science*, 21 (3), 1998, pp. 207-212.
- [55] Khare P. K., Pandey R. K., Jain P. L.; "Electrical transport in ethyl cellulose-chloranil system", *Bulletin of Materials Science*, 23 (4), 2000, pp. 325-330.

- [56] Bidault O., Assifaoui A., Champion D., Le Meste M.; "Dielectric spectroscopy measurements of the sub-T_g relaxations in amorphous ethyl cellulose: A relaxation magnitude study", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2005, pp. 1167-1178.
- [57] Mazzanti G., Marzinotto M. *Extruded Cables for High-Voltage Direct-Current Transmission: Advances in Research and Development*. Wiley-IEEE Press, 2013.
- [58] Riande E., Diaz-Calleja R. *Electrical Properties of Polymers*. CRC Press, 2004.
- [59] Kremer F., Schönhals A (eds.). *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, 2003.
- [60] Debye P. *Polar molecules*. Dover, 1929.
- [61] Tsangaris G. M., Psarras G. C., Kouloumbi N.; "Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems", *Journal of Materials Science*, 33, 1998, pp. 2027-2037.
- [62] Fruth B., Richter H. J., Meurer D.; "Electrical conduction and space charge formation in semicrystalline polymers", *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, EI-21 (3), 1986, pp. 327-332.
- [63] Du W., Zhong W., Lin Y., Shen L., Du Q.; "Space charge distribution and crystalline structure in polyethylene blended with EVOH", *European Polymer Journal*, 40, 2004, pp. 1987-1995.
- [64] Coelho R. *Physics of dielectrics for the engineers*. Elsevier Scientific Pub. Co., 1979.
- [65] Kasap S. O. *Principles of Electronic Materials and Devices*. McGraw-Hill, 2006.
- [66] Meunier M., Quirke N.; "Molecular modeling of electron trapping in polymer insulators", *Journal of Chemical Physics*, 113 (1), 2000, pp. 369-376.

[67] Adamec V., Calderwood J. H.; "Electrical conduction and polarization phenomena in polymeric dielectrics at low fields", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11, 1978, pp. 781-800.

[68] Mott N. F.; "Conduction in non-crystalline systems IV. Anderson localization in a disordered lattice", *Philosophical Magazine*, 22 (175), 1970, pp. 7-29.

[69] Anderson P. W.; "Absence of diffusion in certain random lattices", *Physical Review*, 109 (5), 1958, pp. 1492-1505.

[70] Mott N. F.; "Conduction in non-crystalline materials III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands", *Philosophical Magazine*, 19 (160), 1969, pp. 835-852.

[71] Lewis T. J.; "Charge transport, charge injection and breakdown in polymeric insulators", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 23, 1990, pp. 1469-1478.

[72] Dissado L. A., Fothergill J. C. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*, Peter Peregrinus, London, 1992.

[73] Namouchi F., Guermazi H., Notingher P., Agnel S.; "Effect of space charges on the local field and mechanisms of conduction in aged PMMA", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 13, 2010, 10pp.

[74] Namouchi F., Smaoui H., Guermazi H., Zerrouki C., Fourati N., Agnel S., Toureille A., Bonnet J. J.; "Study of thermal aging effect on space charge in poly(methyl methacrylate)", *European Polymer Journal*, 43, 2007, pp. 4821-4829.

[75] Chiu F.-C.; "A review on conduction mechanisms in dielectric films", *Advances in Materials Science and Engineering*, article ID 578168, 2014, 18pp.

[76] Simmons J. G.; "Conduction in thin dielectric films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 4 (5), 1971, pp. 613-657.

[77] Fowler R. H., Nordheim L.; "Electron emission in intense electric fields", *Proceedings of the Royal Society of London*, 119 (781), 1928, pp. 173-181.

[78] Ghatak A. K., Sauter E. G., Goyal I. C.; "Validity of the JWKB formula for a triangular potential barrier", *European Journal of Physics*, 18, 1997, pp.199-204.

[79] Diaham S., Locatelli M.-L.; "Space-charge-limited currents in polyimide films", *Applied Physics Letters*, 101, 2012, 242905, 4pp.

[80] Chavez J. L., Martinez-Vega J. J.; "The high electric field behavior in PEN", *Proceedings of the IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2004, 4pp.

[81] Murakami Y., Chen G.; "Influence of film thickness on space charge formation under DC ramp voltage", *IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, 2013, pp. 448-451.

[82] Yuanxiang Z., Yunshan W., Zahn M., Ninghua W., Qinghua S., Xidong L., Zhichen G.; "Morphology effects on space charge characteristics of low density polyethylene", *Japanese Journal of Applied Physics*, 50, 2011, 8pp.

[83] Mamy P. R., Martínez-Vega J., Dupre J. C., Bretagne N.; "Quantification of mechanical deformations induced by an electric field in a semicrystalline organic insulator", *Journal of Applied Polymer Science*, 93, 2004, pp. 2313-2321.

[84] Zhao J., Chen G., Zhong L.; "Space charge in polyethylene under combined AC and DC voltages", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 21 (4), 2014, pp. 1757-1763.

[85] Reid O. G., Munechika K., Ginger D. S.; "Space charge limited current measurements on conjugated polymer films using conductive atomic force microscopy", *Nano Letters*, 8 (6), 2008, pp.1602-1609.

[86] Segui Y. Diélectriques - courants de conduction. Techniques de l'Ingénieur, 2000.

[87] Simmons J. G.; "Poole-Frenkel effect and Schottky effect in metal-insulator-metal systems", *Physical Review*, 155 (3), 1967, pp. 657-660.

[88] Yu D., Wang C., Wehrenberg B. L., Guyot-Sionnest P.; "Variable range hopping conduction in semiconductor nanocrystal solids", *Physical Review Letters*, 92 (21), 2004, 4pp.

[89] Das-Gupta D. K.; "Conduction mechanisms and high-field effects in synthetic insulating polymers", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4 (2), 1997, pp. 149-156.

[90] Reyes-Melo M. E., Puente-Córdova J. G., López-Walle B.; "La carga de espacio en materiales híbridos", *Ingenierías*, 18 (67), 2015, pp. 38-47.

[91] Han B., Wang X., Sun Z., Yang J., Lei Q.; "Space charge suppression induced by deep traps in polyethylene/zeolite nanocomposite", *Applied Physics Letters*, 102, 2013, 012902, 4pp.

[92] Dissado L. A., Mazzanti G., Montanari G. C.; "The role of trapped space charges in the electrical aging of insulating materials", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4 (5), 1997, pp. 496-506.

[93] Parpal J.-L., Crine J.-P., Dang C.; "Electrical aging of extruded dielectric cables: a physical model", *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4 (2), 1997, pp. 197-209.

[94] Lahoud N., Boudou L., Martínez-Vega J.; “A new approach to describe the electrical ageing by considering the distributed nature of processes in polymeric materials”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 2010, pp. 652-656.

[95] Ning X., Zhang H., Feng H., Liu P., Peng Z., Li N.; “Effect of dynamic glass transition on space charge behavior in epoxy resin”, *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2014, pp. 856-859.

[96] Othman N. A., Piah M. A. M., Adzis Z.; “Charge distribution measurement of solid insulator materials: A review and new approach”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 2017, pp. 413-426.

[97] Laurent C. *Diélectriques solides et charge d'espace*. Techniques de l'Ingénieur, 1999.

[98] Rezende C. A., Gouveia R. F., da Silva M. A., Galembeck F.; “Detection of charge distributions in insulator surfaces”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21, 2009, 263002, 19pp.

[99] Marty-Dessus D., Ziani A. C., Petre A., Berquez L.; “Space charge distributions in insulating polymers: A new non-contacting way of measurement”, *Review of Scientific Instruments*, 86, 2015, 043905, 8pp.

[100] Mohn F., Gross L., Moll N., Meyer G.; “Imaging the charge distribution within a single molecule”, *Nature Nanotechnology*, 7, 2012, pp. 227-231.

[101] Ahmed N. H., Srinivas N. N.; “Review of space charge measurements in dielectrics”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 4 (5), 1997, pp. 644-656.

[102] Imburgia A., Romano P., Caruso M., Viola F., Miceli R., Sanseverino E. R., Madonia A., Schettino G.; “Contributed review: review of thermal methods for space charge measurement”, *Review of Scientific Instruments*, 87, 2016, 111501, 8pp.

- [103] Petre A. Optimisation de la méthode FLIMM pour la caractérisation en volume des charges d'espace dans les isolants polymères minces. Tesis doctoral, Université Paul Sabatier Toulouse, 2004.
- [104] Matheson H. W., Skirrow F. W.; "Vinyl ester resins and process of making same," Patent US1725362.
- [105] Dhaliwal A. K., Hay J. N.; "The characterization of polyvinyl butyral by thermal analysis", *Thermochimica Acta*, 391, 2002, pp. 245-255.
- [106] Zhou Z. M., David D. J., Macknight W. J., Karasz F. E.; "Synthesis characterization and miscibility of polyvinyl butyrals of varying vinyl alcohol contents", *Turkish Journal of Chemistry*, 21, 1997, pp. 229-238.
- [107] Puente-Córdova J. G., Reyes-Melo M. E., López-Walle B. C., González-González V. A.; "Materiales poliméricos dieléctricos", *Ingenierías*, 15 (57), 2012, pp. 29-37.
- [108] Khan G. M., Zhu J.-B.; "Evaluation of Ethocel premium ethylcellulose ether derivatives with different molecular weights as controlled-release matrix forming functional polymers for ibuprofen", *The Sciences*, 1 (6), 2001, pp. 361-367.
- [109] Murtaza G.; "Ethylcellulose microparticles: a review", *Acta Poloniae Pharmaceutica-Drug Research*, 69 (1), 2012, pp. 11-22.
- [110] Davidovich-Pinhas M., Barbut S., Marangoni A. G.; "Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose", *Cellulose*, 21, 2014, pp. 3243-3255.
- [111] Rekhi G. S., Jambhekar S. S.; "Ethylcellulose - a polymer review", *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 21 (1), 1995, pp. 61-77.
- [112] Menard K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*. CRC Press, 2008.

- [113] Bartnikas R., ed. Engineering dielectrics Volume IIB. Electrical properties of solid insulating materials: measurement techniques. ASTM, STP 926, 1987.
- [114] ASTM D150-1998. Standard test methods for AC loss characteristics and permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulation.
- [115] Diaham S. Étude du comportement sous haute température de matériaux polyimides en vue de la passivation de composants de puissance à semi-conducteur grand gap. Tesis doctoral, Université Toulouse II, Paul Sabatier, 2007.
- [116] Mudarra M., Díaz-Calleja R., Belana J., Cañadas J. C., Diego J. A., Sellarès J., Sanchís M. J.; "Study of space charge relaxation in PMMA at high temperatures by dynamic electrical analysis", Polymer, 42, 2001, pp.1647-1651.
- [117] Richert R., Wagner H.; "The dielectric modulus: relaxation versus retardation", Solid State Ionics, 105, 1998, pp. 167-173.
- [118] Sanchis M. J., Díaz-Calleja R., Jaimes C., Belana J., Cañadas J. C., Diego J. A., Mudarra M., Sellarès J.; "A relaxational and conductive study on two poly(ether imide)s", Polymer International, 53, 2004, pp. 1368-1377.
- [119] Psarras G. C., Manolakaki E., Tsangaris G. M.; "Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles", Composites: Part A, 33, 2002, pp. 375-384.
- [120] van Turnhout J. Thermally stimulated discharge of polymer electrets. Elsevier, 1975.
- [121] Patidar M. M., Jain D., Nath R., Ganesan V.; "Resonant dipolar relaxation in poly (ϵ -caprolactone)-A thermally stimulated depolarization current study", Journal of Applied Physics, 120, 2016, 035106, 7pp.

[122] Mudarra-López M. Estudio de la carga de espacio en polímeros amorfos por espectroscopia dieléctrica. Tesis doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, 2000.

[123] Zhang Y., Ding Y., Li Y., Gao J., Yang J.; “Synthesis and characterization of polyvinyl butyral–Al(NO₃)₃ composite sol used for alumina based fibers”, Journal of Sol-Gel Science Technology, 49, 2009, pp.385-390.

[124] Reyes-Melo M. E., Rentería-Baltíerrez F. Y., López-Walle B.; “Estudio de la movilidad molecular de PVB”, Ingenierías, 18 (67), 2015, pp. 5-11.

[125] Li Q., Gao W., Ma P.; “Application of poly (vinylbutyral) nanocomposites in environment design”, Advances in Natural Science, 1 (1), 2008, pp. 81-88.

[126] Kirchberg S., Rudolph M., Ziegmann G., Peuker U. A.; “Nanocomposites based on technical polymers and sterically functionalized soft magnetic magnetite nanoparticles: synthesis, processing, and characterization”, Journal of Nanomaterials, article ID 670531, 2012, 8pp.

[127] Sônego M., Costa L. C., Ambrósio J. D.; “Flexible thermoplastic composite of polyvinyl butyral (PVB) and waste of rigid polyurethane foam”, Polímeros, 25 (2), 2015, pp. 175-180.

[128] Lima K. Y., Kima D. H., Paika U., Kim S. H.; “Effect of the molecular weight of poly(ethylene glycol) on the plasticization of green sheets composed of ultrafine BaTiO₃ particles and poly(vinyl butyral)”, Materials Research Bulletin, 38, 2003, pp. 1021-1032.

[129] Marinho J. Z., Montes R. H. O., de Moura A. P., Longo E., Varela J. A., Munoz R. A. A., Lima R. C.; “Rapid preparation of α -FeOOH and α -Fe₂O₃ nanostructures by microwave heating and their application in electrochemical sensors”, Materials Research Bulletin, 49, 2014, pp. 572-576.

- [130] Clark D. E.; "Peroxides and peroxide-forming compounds", Chemical Health and Safety, 8 (5), 2001, pp. 12-22.
- [131] Kumar D, Singh V.; "Study of heterocyclic compound tetrahydrofuran (THF)", International Journal of Research in Science and Technology, 3 (5), 2014, pp. 29-32.
- [132] Todaka Y., Nakamura M., Hattori S., Tsuchiya K., Umemoto M.; "Synthesis of ferrite nanoparticles by mechanochemical processing using a ball mill", Materials Transactions, 44 (2), 2003, pp. 277-284.
- [133] Hyeon T., Lee S. S., Park J., Chung, Y., Bin, N. H.; "Synthesis of highly crystalline and monodisperse maghemite nanocrystallites without a size-selection process", Journal of the American Chemical Society, 123 (51), 2001. pp. 12798-12801.
- [134] Hammond C. The Basics of Crystallography and Diffraction. Oxford U. Press, 2009.
- [135] Yang D., Peng X., Zhong L., Cao X., Chen W., Zhang X., Liu S., Sun R.; "Green" films from renewable resources: properties of epoxidized soybean oil plasticized ethyl cellulose films", Carbohydrate Polymers, 103, 2014, pp. 198-206.
- [136] Arias J. L., López-Viotta M., Ruiz M. A., López-Viotta J., Delgado A. V.; "Development of carbonyl iron/ethylcellulose core/shell nanoparticles for biomedical applications", International Journal of Pharmaceutics, 339, 2007, pp. 237-245.
- [137] Bruno L., Kasapis S., Chaudhary V., Chow K. T., Heng P. W. S, Leong L. P.; "Temperature and time effects on the structural properties of a non-aqueous ethyl cellulose topical drug delivery system", Carbohydrate Polymers, 86, 2011, pp. 644-651.
- [138] Davidovich-Pinhas M., Barbut S., Marangoni A. G.; "Physical structure and thermal behavior of ethylcellulose", Cellulose, 21, 2014, pp. 3243-3255.

- [139] Davidovich-Pinhas M., Barbut S., Marangoni A. G.; "The gelation of oil using ethyl cellulose", *Carbohydrate Polymers*, 117, 2015, pp. 869-878.
- [140] Mahnaj T., Ahmed S. U., Plakogiannis F. M.; "Characterization of ethyl cellulose polymer", *Pharmaceutical Development and Technology*, 18 (5), 2013, pp. 982-989.
- [141] Reyes-Melo E., Martínez-Vega J., Guerrero-Salazar C., Ortiz-Méndez U.; "On the modeling of the dynamic-elastic modulus for polymer materials under isochronal conditions", *Journal of Applied Polymer Science*, 94, 2004, pp. 657-670.
- [142] Ali A. F., Hassan M. L., Ward A. A., El-Giar E. M.; "Processing, dynamic mechanical thermal analysis, and dielectric properties of barium titanate/cellulosic polymer nanocomposites"; *Polymer Composites*, 38 (5), 2017, pp. 893-907.
- [143] Mahdavi M., Ahmad M. B., Haron M. J., Namvar F., Nadi B., Rahman M. Z. A., Amin J.; "Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications", *Molecules*, 18, 2013, pp. 7533-7548.
- [144] Sheng-Nan S., Chao W., Zan-Zan Z., Yang-Long H., Venkatramana S. S., Zhi-Chuan X.; "Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface coating techniques for biomedical applications", *Chinese Physics B*, 23 (3), 2014, 19pp.
- [145] Lee G. H., Kim S. H., Choi B. J., Huh S. H., Chang Y., Kim B., Park J., Oh S. J.; "Magnetic properties of needle-like α -FeOOH and γ -FeOOH nanoparticles", *Journal of the Korean Physical Society*, 45 (4), 2004, pp. 1019-1024.
- [146] Lai H. L., Pitt K., Craig D. Q. M.; "Characterization of the thermal properties of ethylcellulose using differential scanning and quasi-isothermal calorimetric approaches", *International Journal of Pharmaceutics*, 386, 2010, pp. 178-184.

- [147] Diogo H. P., Moura-Ramos J. J.; "Secondary molecular mobility in amorphous ethyl cellulose: aging effects and degree of co-operativity", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 47, 2009, pp. 820-829.
- [148] Adamec V., Calderwood J. H.; "Electrical conduction and polarization phenomena in polymeric dielectrics at low fields", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11, 1978, pp. 781-800.
- [149] Guillermin C., Rain P., Rowe S. W.; "Transient and steady-state currents in epoxy resin", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 2006, pp. 515-524.
- [150] Hadri B., Mamy P. R., Martinez J., Mostefa M.; "Electrical conduction in a semicrystalline polyethylene terephthalate in high electric field", *Solid State Communications*, 139, 2006, pp. 35-39.
- [151] Lakshminarayana K., Dasaradhu Y., Narasimha Rao V. V. R.; "Charging and discharging currents in polyvinyl alcohol (PVA) polymer films", *Materials Letters*, 21, 1994, pp. 425-430.
- [152] Vanderschueren J., Linkens A.; "Nature of transient currents in polymers", *Journal of Applied Physics*, 49 (7), 1978, pp. 4195-4205.
- [153] Mijovic J., Fitz B. D. Dielectric spectroscopy of reactive polymers. Application note dielectrics 2, Novocontrol 1998.
- [154] Saji J., Khare A., Choudhary R. N. P., Mahapatra S. P.; "Visco-elastic and dielectric relaxation behavior of multiwalled carbon-nanotube reinforced silicon elastomer nanocomposites", *Journal of Polymer Research*, 21 (341), 2014, 13pp.

- [155] Bello A., Laredo E., Grimaud M.; "Distribution of relaxation times from dielectric spectroscopy using Monte Carlo simulated annealing: Application to α -PVDF", *Physical Review E*, 1999, 60 (18), pp. 12764-12774.
- [156] Guillermin C. Vieillissement électrique et thermique d'un composite résine époxyde-silice : étude des charges d'espace et de la conduction. Tesis doctoral, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2004.
- [157] Diaham S., Locatelli M.-L.; "Concentration and mobility of charge carriers in thin polymers at high temperature determined by electrode polarization modeling", *Journal of Applied Physics*, 112, 2012, 013710, 7pp.
- [158] Das-Gupta D. K., Doughty K., Brockley R. S.; "Charging and discharging currents in polyvinylidene fluoride", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 13, 1980, pp. 2101-2114.
- [159] Fedosov S. N., Revenyuk T. A., Giacometti J. A.; "Absorption and desorption currents in polystyrene doped with DR1", *arXiv:cond-mat/0703217*, 2007.
- [160] Mellinger A., "Charge storage in electret polymers: Mechanisms, characterization and application", Hab. report, Department of Physics of University of Potsdam, 2004.
- [161] Blaise G.; "Charge localization and transport in disordered dielectric materials", *Journal of Electrostatics*, 50, 2001, pp. 69-89.
- [162] Nguyen D. H. Étude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisés pour l'isolation électrique. Tesis doctoral, Université Joseph Fourier Grenoble I, 2005.
- [163] Takahashi Y.; "Viscoelastic properties of the phenolic resin-polyvinyl butyral system", *Journal of Applied Polymer Science*, 5 (16), 1961, pp. 468-477.
- [164] Olabisi O., Adewale K. *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press, 2016.

[165] Kamalova D. I., Abdrazakova L. R., Naumova S. N.; "FTIR spectroscopy of conformational probes introduced into binary blends of polymers", Journal of Physics: Conference Series, 859, 2017, 012009, 5pp.

[166] Yahyaoui H., Notingher P., Agnel S., Kieffel Y.; "Propriétés diélectriques d'une résine époxy chargée d'alumine sous l'effet du champ électrique continu et de la température", Journée des Jeunes Chercheurs en Génie Électrique, 2014, 10pp.

[167] Yahyaoui H., Notingher P., Agnel S., Kieffel Y.; "Étude des propriétés diélectriques d'une résine époxy chargée d'alumine sous contraintes électro-thermiques en régime continu", Symposium de Génie Électrique, 2014, 9pp.

[168] Zhou F., Li J., Liu M., Min D., Li S.; "Characterizing traps distribution in LDPE and HDPE through isothermal surface potential decay method", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 23 (2), 2016, pp. 1174-1182.

[169] Yadav S., Sharma S. K., Kumar A.; "Thermally stimulated currents technique to study traps in insulators and semiconductors", Iraqi Journal of Applied Physics, 11 (2), 2015, pp. 3-12.

[163] Takada T., Hayase Y., Tanaka Y., Okamoto T.; "Space charge trapping in electrical potential well caused by permanent and induced dipoles for LDPE/MgO nanocomposite", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 15 (1), 2008, pp. 152-160.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema de cable para alta tensión. Se muestran los diversos materiales que forman parte del cable: aislante polimérico (PE -polietileno- y XLPE -polietileno reticulado-), semiconductores y conductores.

Figura 2.2. Capacitor eléctrico comercial a base de material polimérico.

Figura 2.3. Esquema de un dipolo eléctrico. $\vec{\mu}$ es el momento dipolar eléctrico y \vec{z} es la distancia entre las cargas eléctricas (positiva +, negativa -).

Figura 2.4. Dipolo eléctrico en un sistema de ejes cartesianos (i, j, k) para el cálculo de $\vec{\mu}$. Cargas eléctricas: positiva $+q$ y negativa $-q$.

Figura 2.5. Esquema de moléculas que presentan dipolos eléctricos (izquierda, CO₂ sin $\vec{\mu}_{neto}$; derecha, H₂O con $\vec{\mu}_{neto}$).

Figura 2.6. Fenómeno de polarización, a) en un material conductor y b) en un material dieléctrico. \vec{E}_{dip} , campo eléctrico de un dipolo; \vec{E}_l campo eléctrico interno o local; \vec{E}_a campo eléctrico externo.

Figura 2.7. Esquema de la polarización electrónica de un átomo.

Figura 2.8. Esquema de la polarización atómica.

Figura 2.9. Esquema de la polarización por orientación dipolar.

Figura 2.10. Esquema de la polarización por carga de espacio.

Figura 2.11. Esquema de los diferentes tipos de polarización eléctrica, en función de la frecuencia. ϵ'_r parte real y ϵ''_r parte imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa compleja. DC la conductividad en corriente directa ($f=0$).

Figura 2.12. Esquema de los niveles de atrapamiento en materiales poliméricos.

Figura 2.13. Esquema de mecanismos de conducción en materiales poliméricos.

Figura 2.14. Barrera de potencial ϕ_0 de la interfaz metal-polímero. (a) Diagrama de bandas de energía, (b) potencial $V(x)$ de la fuerza imagen del electrón, (c) barrera de potencial triangular $-q\vec{E}x$, y (d) nueva barrera de potencial ϕ . E_C , fondo de la banda de conducción; E_F , nivel de Fermi.

Figura 2.15. Esquema del mecanismo de conducción Schottky. El electrón debe superar la barrera de potencial ϕ , para que pueda ser inyectado al polímero.

Figura 2.16. Esquema del mecanismo de conducción por efecto túnel. El electrón debe atravesar la barrera de potencial ϕ , para que pueda ser inyectado al polímero.

Figura 2.17. Esquema del comportamiento eléctrico de polímeros para corriente limitada por carga de espacio, a temperatura constante. V_{tr} , voltaje de transición; V_{TFL} , voltaje *Trap Filled Limit*.

Figura 2.18. Esquema del mecanismo de conducción Poole-Frenkel.

Figura 2.19. Esquema del mecanismo de conducción por saltos.

Figura 2.20. Esquema del mecanismo de conducción iónica, a través de saltos (λ) sobre barreras de potencial ϕ .

Figura 2.21. Curva de corriente por orientación dipolar vs tiempo, para una película de PVB de 15 μm de espesor.

Figura 2.22. Esquema de un segmento de cadena polimérica con dipolos eléctricos, (a) orientados aleatoriamente y (b) orientados en la dirección de $|\vec{E}|$.

Figura 2.23. Efecto de la carga de espacio $\rho(x)$ sobre el campo eléctrico $E(x)$ [97]. (a) $\rho(x) = 0$, (b) $\rho(x)$ que induce un $E(x)$, (c) homocarga y (d) heterocarga.

Figura 2.24. Esquema de mecanismos de generación de carga de espacio [97].

Figura 3.1. Representación esquemática de la estructura química del PVB. La unidad repetitiva A corresponde al butiral (acetales), la unidad B al alcohol (hidroxilos) y, la unidad C al acetato (acetilos).

Figura 3.2. Curva de viscosidad vs tasa de corte para la disolución PVB/THF.

Figura 3.3. Representación esquemática de la estructura química de un segmento de cadena de la etilcelulosa (EC).

Figura 3.4. Curva de viscosidad vs tasa de corte para la disolución de EC/THF.

Figura 3.5. Esquema de electrodos planos, con una muestra polimérica y el efecto del campo eléctrico externo \vec{E} .

Figura 3.6. Esquema de la configuración experimental empleada para la medición de la corriente eléctrica en función del tiempo.

Figura 3.7. Curva de la corriente eléctrica en función del tiempo para PVB, sometido a una diferencia de potencial de 100 volts, aislado en vacío o sin el mismo.

Figura 3.8. Esquema de la configuración experimental utilizada para el DEA.

Figura 3.9. Esquema del desfaseamiento entre V^* e I^* para el cálculo de Y^* .

Figura 3.10. Espectro isotérmico de ε_r'' y M'' para el PVB, en función de la frecuencia.

Figura 3.11. Protocolo de polarización convencional para el estudio de la TSDC.

Figura 3.12. Esquema de la configuración experimental empleada para la TSDC.

Figura 4.1. Espectro FTIR del PVB.

Figura 4.2. Difractograma para el PVB.

Figura 4.3. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes, para el PVB.

Figura 4.4. (a) ε_r' y (b) $\tan \delta_e$, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes, para el PVB.

Figura 4.5. Termograma del PVB.

Figura 4.6. Comparativo entre el espectro FTIR del PVB y Fe(II)-PVB.

Figura 4.7. Los espectros FTIR correspondientes a PVB, Fe(II)-PVB y PVB-Fe₂O₃.

Figura 4.8. Difractogramas para (a) PVB, (b) PVB-Fe(II), y (c) FeCl₂·4H₂O.

Figura 4.9. Difractograma para (a) PVB-Fe₂O₃, estándares de (b) maghemita, y (c) magnetita.

Figura 4.10. (a) Imagen STEM del PVB-Fe₂O₃, (b) distribución de tamaño de partícula.

Figura 4.11. Imágenes HRTEM de diferentes zonas de análisis del PVB-Fe₂O₃.

Figura 4.12. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$ en función de la temperatura, para el PVB y el PVB-Fe₂O₃.

Figura 4.13. (a) ε_r' y (b) $\tan \delta_e$ en función de la temperatura, para el PVB y el PVB-Fe₂O₃.

Figura 4.14. Termogramas para el PVB y el PVB-Fe₂O₃.

Figura 4.15. Espectro FTIR de la EC.

Figura 4.16. Difractograma para la EC.

Figura 4.17. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes, para la EC.

Figura 4.18. (a) ε_r' y (b) $\tan \delta_e$, en función de la temperatura y de tres frecuencias de análisis, para la EC.

Figura 4.19. Termograma para la EC.

Figura 4.20. Comparativo entre el espectro FTIR de la EC y Fe(II)-EC.

Figura 4.21. Los espectros FTIR correspondientes a la EC y la EC-Fe₂O₃.

Figura 4.22. Difractogramas para (a) EC, (b) Fe(II)-EC, y (c) FeCl₂·4H₂O.

Figura 4.23. Difractograma para (a) EC-Fe₂O₃, estándares de (b) maghemita, y (c) magnetita.

Figura 4.24. Imagen STEM de la EC-Fe₂O₃.

Figura 4.25. Imágenes HRTEM de la EC-Fe₂O₃, de diferentes zonas de análisis.

Figura 4.26. (a) E' y (b) $\tan \delta_m$ en función de la temperatura, para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Figura 4.27. (a) ε_r' y (b) $\tan \delta_e$ en función de la temperatura para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Figura 4.28. Termogramas para la EC y la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.1. Corriente vs tiempo para el PVB, a diferentes niveles de voltaje.

Figura 5.2. (a) Curva corriente vs voltaje para el PVB, y (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (PVB).

Figura 5.3. Gráfico de Schottky para el PVB.

Figura 5.4. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para el PVB.

Figura 5.5. ϵ_r' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

Figura 5.6. ϵ_r'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

Figura 5.7. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

Figura 5.8. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB.

Figura 5.9. Comparativa de ϵ_r'' y M'' para el PVB, en función de la temperatura y a una frecuencia de 20 Hz.

Figura 5.10. M'' para el PVB, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes.

Figura 5.11. Comparativo de TSDC y M'' (20 Hz) para el PVB.

Figura 5.12. Corriente vs tiempo para el PVB-Fe₂O₃, a diferentes niveles de voltaje.

Figura 5.13. (a) Curvas corriente vs voltaje para el PVB y el PVB-Fe₂O₃, (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (PVB-Fe₂O₃).

Figura 5.14. Gráfico de Schottky para el PVB-Fe₂O₃.

Figura 5.15. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para el PVB-Fe₂O₃.

Figura 5.16. ϵ_r' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

Figura 5.17. ϵ_r'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

Figura 5.18. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

Figura 5.19. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para el PVB-Fe₂O₃.

Figura 5.20. Comparativa de ϵ_r'' y M'' para el PVB-Fe₂O₃, en función de la temperatura, a una frecuencia de 20 Hz.

Figura 5.21. M'' para el PVB-Fe₂O₃, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes.

Figura 5.22. Corriente vs tiempo para la EC, a diferentes niveles de voltaje.

Figura 5.23. (a) Curva corriente vs voltaje para la EC, y (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (EC).

Figura 5.24. Gráfico de Schottky para la EC.

Figura 5.25. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para la EC.

Figura 5.26. ϵ_r' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

Figura 5.27. ϵ_r'' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

Figura 5.28. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

Figura 5.29. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC.

Figura 5.30. Comparativa de ε_r'' y M'' para la EC, en función de la temperatura y a una frecuencia de 20 Hz.

Figura 5.31. M'' para la EC, en función de la temperatura y de tres frecuencias diferentes.

Figura 5.32. Comparativo de TSDC y M'' (20 Hz) para la EC.

Figura 5.33. Corriente vs tiempo para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.34. (a) Curvas corriente vs voltaje para la EC y la EC-Fe₂O₃, (b) curva densidad de corriente vs campo eléctrico ajustada a una ley de potencia (EC-Fe₂O₃).

Figura 5.35. Gráfico de Schottky para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.36. Gráfico $\ln(J)$ vs $\ln(E)$, para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.37. ε_r' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.38. ε_r'' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.39. M' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.40. M'' en función de la frecuencia y la temperatura, para la EC-Fe₂O₃.

Figura 5.41. Comparativa de ε_r'' y M'' para la EC-Fe₂O₃, en función de la temperatura, a una frecuencia de 20 Hz.

Figura 5.42. M'' para la EC-Fe₂O₃, en función de la temperatura, y de tres frecuencias diferentes.

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1. Ecuaciones de Maxwell.

Tabla 3.1. Reactivos utilizados durante la experimentación.

Tabla 4.1. Técnicas de caracterización del estudio de la estructura y morfología.

Tabla 4.2. Índices de Miller y distancias interplanares: $d(\text{exp})$ calculada a partir de XRD para el PVB- Fe_2O_3 ; $d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ y $d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ de datos JCPDS. Distancias en nm.

Tabla 4.3. Temperatura de transición vítrea para el PVB y el PVB- Fe_2O_3 .

Tabla 4.4. Índices de Miller y distancias interplanares: $d(\text{exp})$ calculada a partir de XRD para la EC- Fe_2O_3 ; $d(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)$ y $d(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ de datos JCPDS. Distancias en nm.

Tabla 4.5. Temperatura de transición vítrea para la EC y la EC- Fe_2O_3 .

Tabla 5.1. Técnicas de caracterización para el estudio del comportamiento eléctrico.

Tabla 5.2. Protocolo utilizado para la medición experimental de las corrientes transitorias.

Tabla 5.3. Comparación de corriente eléctrica para el PVB y el PVB- Fe_2O_3 .

Tabla 5.4. Parámetros de mecanismos de conducción para el PVB y el PVB- Fe_2O_3 .

Tabla 5.5. Parámetros de mecanismos de conducción para el PVB y la EC.

Tabla 5.6. Parámetros de mecanismos de conducción para la EC y la EC- Fe_2O_3 .

ANEXO A

COMPORTAMIENTO MAGNÉTICO DE LOS MATERIALES HÍBRIDOS

A.1 Introducción

En este anexo se presentan resultados, discusión y aspectos relacionados al comportamiento magnético de los materiales híbridos bajo estudio: PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃. Desde un punto de vista cualitativo, para caracterizar la respuesta mecánica de los materiales híbridos ante un estímulo magnético, se ha hecho uso de una instalación experimental del grupo de investigación de la Dra. Beatriz López-Walle, en el CIIDIT de la FIME-UANL, que ha permitido observar, a nivel micrométrico, el desplazamiento de las películas de material híbrido bajo la acción de un campo magnético estático externo. Cuantitativamente se ha llevado a cabo un estudio de magnetometría de muestra vibrante, para analizar el comportamiento magnético de los materiales híbridos.

A.2 Descripción cualitativa de los materiales híbridos bajo la acción de un campo magnético externo

A.2.1 Respuesta mecánica del material híbrido PVB-Fe₂O₃

En la figura A.1 se observa esquemáticamente una película de material híbrido magnético, la cual fue colocada en una instalación experimental para el estudio y desarrollo de dispositivos micro-mecatrónicos. Ésta consiste en una cámara de acrílico (con opción a realizar estudios en vacío), donde inmerso se encuentra un microscopio estereoscópico Leica M80 al cual se ha conectado una cámara Leica IC80 HD, un pivote de sujeción y una malla milimétrica de referencia. La obtención de imágenes se realiza a través de una interfaz y una PC. Se han montado las películas (dimensiones típicas de 2 x 0.02 x 20 mm³, ancho x

espesor x longitud libre) siguiendo una configuración de viga en voladizo o cantiléver. En el esquema de la figura A.1 se muestra una vista superior, donde el ancho de la película apunta hacia el eje y de forma paralela, que corresponde a la dirección del campo gravitacional, de tal manera que no afecte considerablemente el desempeño de la película (si el ancho de la película apunta en dirección normal, la gravedad genera un desplazamiento debido al peso). Como fuente de campo magnético estático, se ha utilizado un imán permanente de 500 Oe, cuyo valor de campo ha sido medido con un gaussímetro Koshava 5. Este estudio se ha realizado a temperatura ambiente y presión atmosférica.

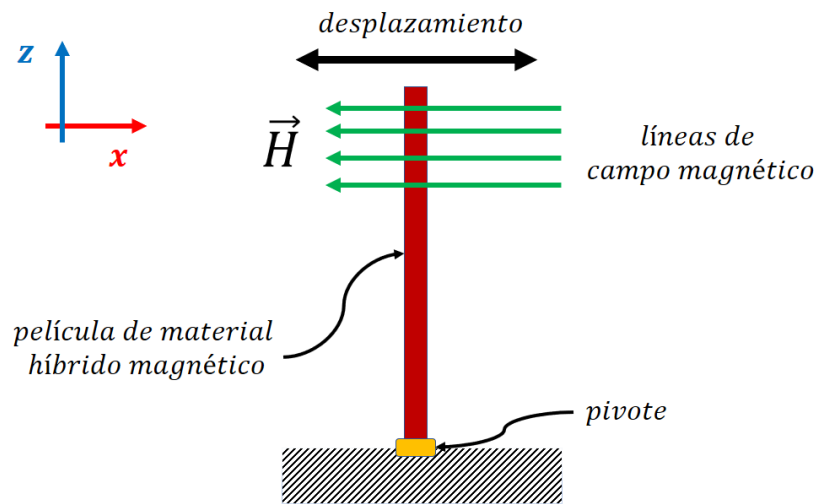


Figura A.1. Esquema del montaje experimental para determinar respuesta mecánica de películas de material híbrido magnético bajo campo magnético (vista superior).

En la figura A.2 se muestran dos posiciones relativas (inicial y final) al plano de referencia milimétrico, permitiendo observar el desplazamiento de la película bajo la acción del campo magnético externo, generando una fuerza de cuerpo o volumen sobre la película de PVB-Fe₂O₃ (como ejemplos de fuerzas de volumen se encuentran las fuerzas de gravedad, fuerzas electromagnéticas, etc.). El desplazamiento que experimenta la película (efecto de flexión) es de alrededor de 1 mm, cuando el imán se encuentra a una distancia de ~2 mm al punto de

posición inicial. Esto permite posicionar a este material híbrido magnético en potenciales aplicaciones como actuador o sensor.

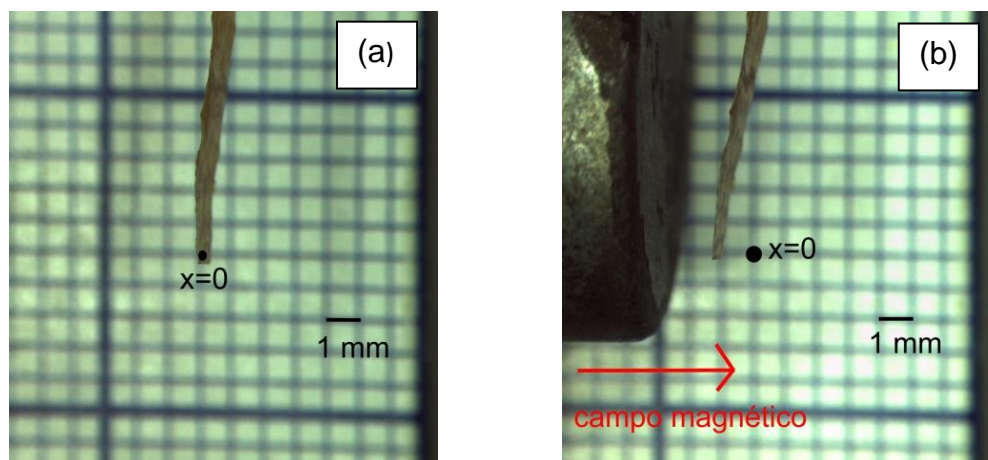


Figura A.2. Desplazamiento de PVB-Fe₂O₃ ante la aplicación de un campo magnético externo: (a) posición inicial y (b) posición final.

La fuerza de volumen que actúa sobre la película de PVB-Fe₂O₃, interacciona con las nanopartículas de Fe₂O₃, las cuales poseen un comportamiento superparamagnético (ver sección A.3.1). Como se discutió en el capítulo 4, las nanopartículas de Fe₂O₃ interaccionan con el PVB a través de una interfaz con grupos químicos OH, consiguiendo transferir dicha fuerza de volumen hacia las cadenas poliméricas de PVB, como una fuerza de superficie o contacto entre la nanopartícula y la matriz polimérica. Debido principalmente a la viscoelasticidad de la matriz polimérica (elasticidad entrópica), y al comportamiento superparamagnético de las nanopartículas de Fe₂O₃, una vez retirado el campo magnético la película tiende a regresar a su posición original. El tiempo respuesta de actuación, la fuerza necesaria para generar el desplazamiento, entre otros aspectos, siguen siendo temas de investigación.

A.2.2 Respuesta mecánica del material híbrido EC-Fe₂O₃

El material híbrido magnético EC-Fe₂O₃ también fue sometido al estudio cualitativo de la respuesta mecánica ante un estímulo magnético. En la figura A.3

se muestran dos posiciones (inicial y final), con la finalidad de observar el desplazamiento de la película bajo la acción del campo magnético externo estático, el cual genera una fuerza de cuerpo o volumen sobre la EC- Fe_2O_3 . El desplazamiento experimentado por la película (efecto de flexión), es de alrededor de 1 mm, cuando el imán se encuentra a una distancia de ~ 2 mm al punto de posición inicial. Esto permite posicionar a este material híbrido magnético como serio candidato en potenciales aplicaciones como actuador o sensor.

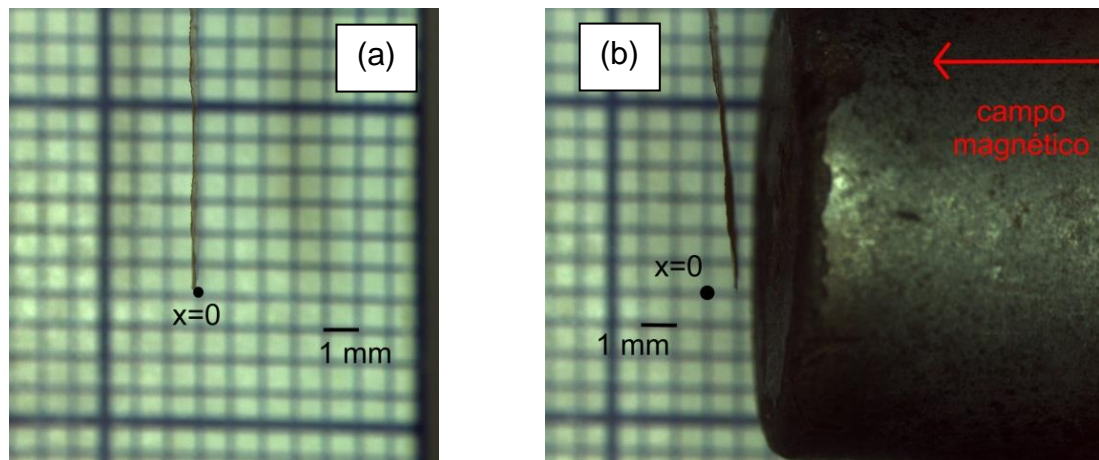


Figura A.3. Desplazamiento de EC- Fe_2O_3 ante la aplicación de un campo magnético externo: (a) posición inicial y (b) posición final.

En comparación con la respuesta obtenida por el material PVB- Fe_2O_3 , la película de EC- Fe_2O_3 presenta un desplazamiento del mismo orden de magnitud, tomando en cuenta la posición del imán respecto a la posición inicial o posición cero. Otro aspecto por considerar es el medio circundante que rodea a la película, lo cual genera fuerzas de fricción que se oponen al desplazamiento o movimiento de dicha película. Cuando el comportamiento dinámico de la película sea llevado a cabo, debe prestarse atención a las fuerzas magnéticas y gravitacionales que entran en competencia con las fuerzas de fricción (el aire que rodea la película, fricción en el pivote de sujeción), lo que conlleva a “pérdidas” de energía.

Tomando en cuenta la discusión presentada en el apartado anterior, en lo que respecta al PVB- Fe_2O_3 , un mecanismo similar de respuesta mecánica se obtiene

para la EC- Fe_2O_3 . Entonces, se puede decir que las nanopartículas de óxido de hierro transfieren la fuerza magnética como una fuerza mecánica a las cadenas poliméricas, lo que en conjunto o de forma global se observa macroscópicamente como un desplazamiento. En la figura A.4 se muestra un esquema de nanopartículas de Fe_2O_3 “ancladas” a las cadenas poliméricas del material híbrido bajo estudio.

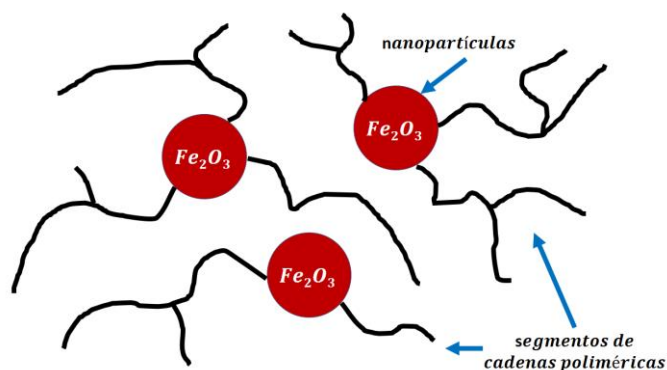


Figura A.4. Esquema de nanopartículas de Fe_2O_3 “ancladas” a las cadenas poliméricas de los materiales híbridos magnéticos.

La viscoelasticidad del polímero tiene su origen en las cadenas poliméricas, las cuales pueden modelarse como un conjunto de masas (átomos) y resortes (enlaces químicos), lo cual se conoce como modelo de cadena gaussiana (en física de polímeros), el cual trata de explicar, entre otras cosas, la elasticidad entrópica, caracterizada por las posibles conformaciones de una cadena, pero con la desventaja de no tomar en cuenta los enmarañamientos típicos. En lo que respecta a las nanopartículas de Fe_2O_3 , las cuales presentan una morfología cuasi-esférica y cuyos tamaños característicos son menores a los 10 nm y, de acuerdo con las medidas de magnetización a temperatura ambiente, presentan un comportamiento superparamagnético (sección A.3), cuyo tamaño lleva a considerar a las nanopartículas como monodominios, que poseen un momento magnético, por lo cual se alinean bajo la acción de un campo magnético externo, logrando obtener una respuesta magnética.

En la siguiente sección se aborda el comportamiento magnético de los materiales híbridos, desde un punto de vista cuantitativo, permitiendo correlacionar lo observado mediante la respuesta mecánica macroscópica.

A.3 Comportamiento magnético de materiales híbridos

A.3.1 Magnetometría de muestra vibrante para el PVB-Fe₂O₃

Las propiedades magnéticas se midieron a una temperatura de 300 K y a baja temperatura (4.2 K), utilizando un magnetómetro SQUID Quantum Design-VSM. Probetas de los materiales híbridos PVB-Fe₂O₃ y EC-Fe₂O₃ en forma de película delgada se utilizaron para su análisis, con el objetivo de obtener mediciones congruentes en vista de futuras aplicaciones, donde se requiere esta geometría.

La figura A.5 muestra la curva de magnetización a 300 K para el PVB-Fe₂O₃. La magnetización de saturación M_s no fue detectada, deduciendo que su valor es mayor a 0.2 emu/cm³; la magnetización remanente, M_R y la coercitividad, H_c , son indetectables. Estos últimos resultados corroboran el comportamiento superparamagnético del PVB-Fe₂O₃.

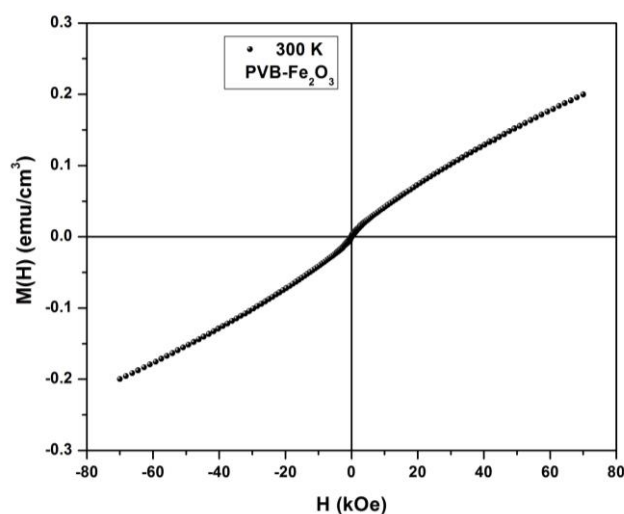


Figura A.5. Curva de magnetización del PVB-Fe₂O₃ a 300 K.

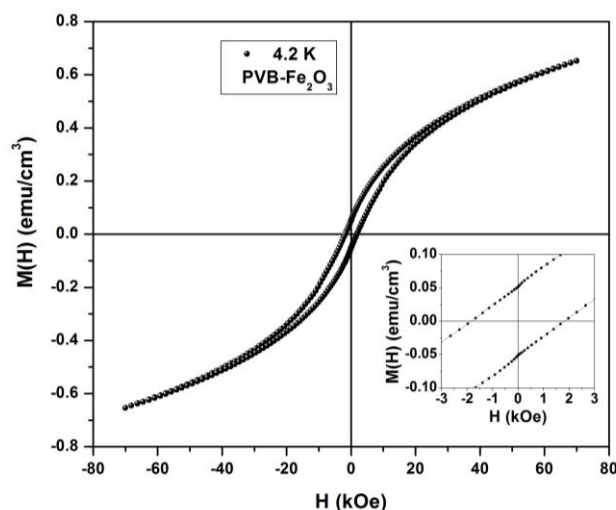


Figura A.6. Curva de magnetización del PVB-Fe₂O₃ a 4.2 K.

La figura A.6 presenta la curva de magnetización a 4.2 K, donde los valores del campo coercitivo y la magnetización remanente son diferentes de cero. Los valores para los diferentes parámetros magnéticos son: 0.65 emu/cm³ para la magnetización de saturación, M_s ; 1.81 kOe para el campo coercitivo, H_c , y 0.05 emu/cm³ para la remanencia, M_R (inserto de la figura A.6). En este sentido, se aprecia que un comportamiento ferromagnético aparece cuando el análisis magnético es realizado por debajo de la temperatura de bloqueo, T_B .

Para estimar la temperatura de bloqueo, T_B , para la muestra de PVB-Fe₂O₃, se llevó a cabo un análisis FC (*field cooling*) y ZFC (*zero field cooling*), bajo un campo magnético de 100 Oe, presentándose los resultados en la figura A.7, normalizando la magnetización con respecto al valor máximo obtenido.

Cuando la muestra de PVB-Fe₂O₃ es enfriada a campo magnético cero (ZFC), se observa que el total de la magnetización es pequeña, pero no cero (es un 43 % del máximo), denotando que los momentos magnéticos de las nanopartículas no se encuentran del todo distribuidos de manera aleatoria. Cuando la temperatura se incrementa, el momento magnético de las nanopartículas es orientado con el campo externo incrementándose el total de la magnetización hasta alcanzar un máximo a 25 K, que corresponde a la temperatura de bloqueo. A esta

temperatura, la energía térmica se vuelve comparable a la energía ganada para alinear los vectores del momento magnético de las nanopartículas. En este punto, se observa la transición de un comportamiento ferromagnético a superparamagnético. Cuando las nanopartículas se encuentran en un estado superparamagnético, por encima de T_B , la magnetización sigue la ley de Curie decreciendo con el incremento de la temperatura.

En el caso de FC, la magnetización se incrementa a medida que la temperatura decrece, debido a las nanopartículas enfriadas desde 300 K bajo un campo magnético, siendo la dirección de la magnetización de las nanopartículas en la de dicho campo. En este proceso, la magnetización presenta un máximo a 4.2 K.

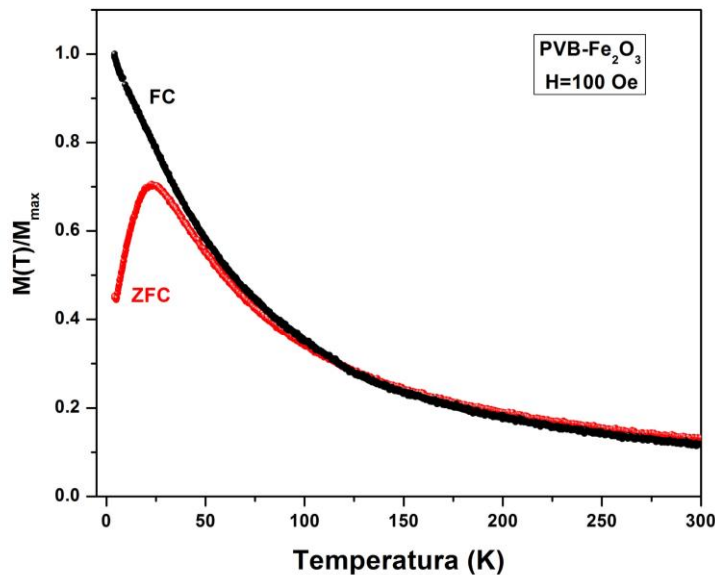


Figura A.7. Curvas de magnetización ZFC y FC a 100 Oe.

A.3.2 Magnetometría de muestra vibrante para EC-Fe₂O₃

El comportamiento magnético de la EC-Fe₂O₃ también fue estudiado por mediciones de magnetización a temperatura ambiente (300 K) y a baja temperatura (4.2 K). La figura A.8 muestra la curva de magnetización a temperatura ambiente. El valor de la magnetización de saturación M_s es mayor que 0.52 emu/cm^3 ; la magnetización remanente, M_R y la coercitividad, H_c , no son

detectables. Esto último corrobora el comportamiento superparamagnético del material híbrido.

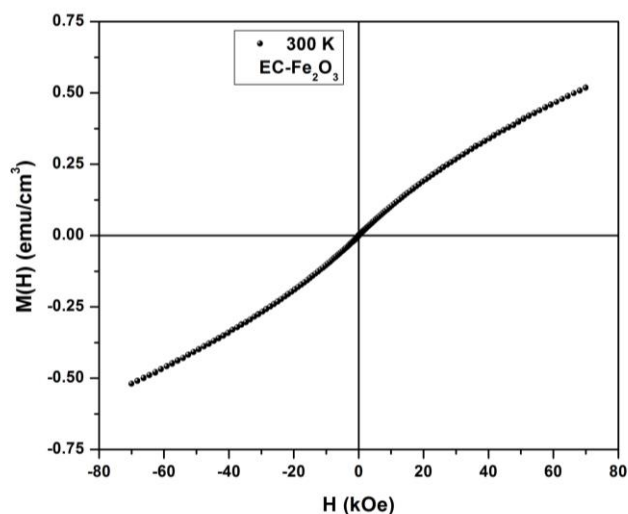


Figura A.8. Curva de magnetización de EC-Fe₂O₃ a 300 K.

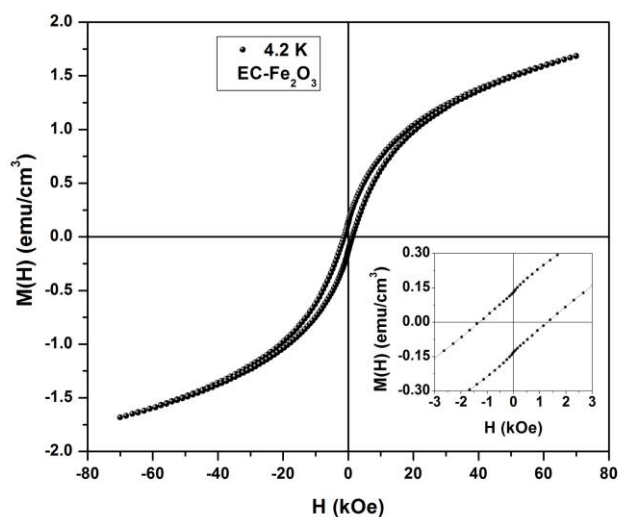


Figura A.9. Curva de magnetización de EC-Fe₂O₃ a 4.2 K.

La figura A.9 presenta la curva de magnetización a 4.2 K, donde los valores del campo coercitivo y la magnetización remanente son distintos de cero. Los valores para los parámetros magnéticos son: 1.7 emu/cm³ para M_s , 1.5 kOe para H_c , y 0.13 emu/cm³ para M_R (inserto de la figura A.9).

Para estimar T_B , se llevaron a cabo análisis FC y ZFC, bajo un campo magnético de 100 Oe, presentándose los resultados en la figura A.10, los cuales se han normalizado respecto al valor máximo obtenido. Cuando la EC-Fe₂O₃ es enfriada a campo magnético cero (ZFC), la figura A.10 muestra que el total de la magnetización es pequeña (44%), denotando que los momentos magnéticos de las nanopartículas no se encuentran del todo distribuidos de forma aleatoria. Cuando la temperatura se incrementa, el momento magnético de las nanopartículas es orientado con el campo externo incrementándose el total de la magnetización hasta alcanzar un máximo a 18 K, que corresponde a la temperatura de bloqueo. En el caso de FC, la magnetización se incrementa a medida que la temperatura decrece, debido a que las nanopartículas de Fe₂O₃ son enfriadas desde 300 K bajo la aplicación de un campo magnético, por lo tanto, la dirección de la magnetización de dichas nanopartículas es en dirección del campo. La magnetización muestra un máximo a 4.2 K en el proceso FC.

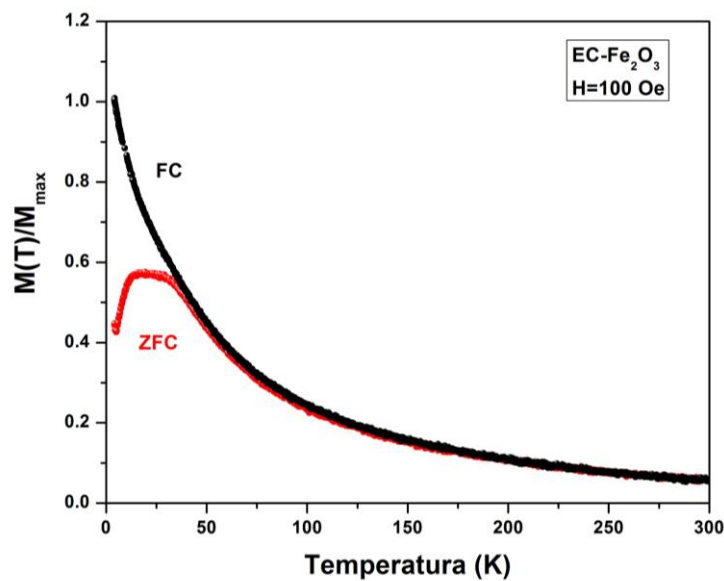


Figura A.10. Curvas de magnetización ZFC y FC a 100 Oe.

ANEXO B

MECANISMOS DE CONDUCCIÓN

SCHOTTKY Y FOWLER-NORDHEIM

B.1 Introducción

Una interpretación adecuada de los mecanismos de conducción en materiales poliméricos debe tomar en cuenta a los principales portadores de carga eléctrica: electrones, iones, huecos y dipolos eléctricos. Para el caso en el que los portadores de carga eléctrica son los electrones, se puede modelar el transporte de dichas cargas considerando los fenómenos de conducción como un flujo de partículas con masa y carga eléctrica. Este flujo de portadores será controlado por fenómenos de interfaz electrodo-polímero, así como por fenómenos de volumen del material polimérico, los cual se esquematiza en la Figura B.1.

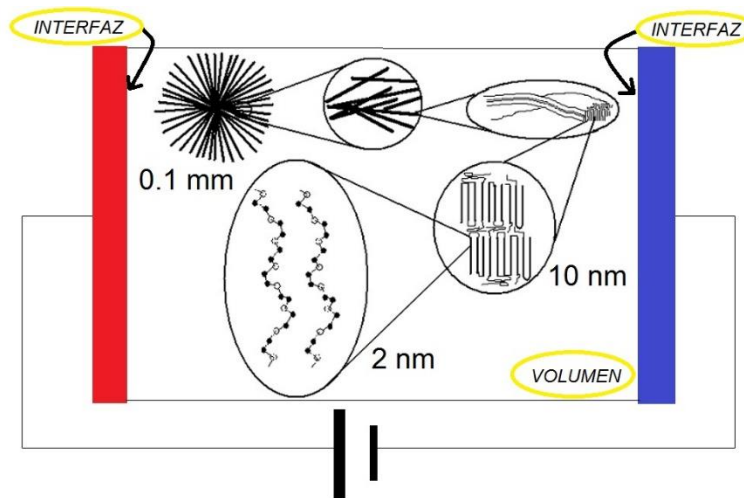


Figura B.1. Esquema de una muestra de material polimérico colocada entre dos electrodos metálicos y los fenómenos de volumen e interfaz.

Bajo el efecto de un campo eléctrico elevado ($\vec{E} \approx 10^7 - 10^8 \text{ V/m}$), cuando un polímero en forma de película delgada (espesor menor a 100 μm) colocado entre

dos electrodos metálicos planos, los portadores de carga eléctrica (electrones) pueden ser inyectados en el polímero a partir del electrodo metálico (cátodo) y moverse hacia el interior. Estos mecanismos no dependen solamente del campo eléctrico aplicado, sino también de otros factores como lo son: la temperatura, la naturaleza del polímero y el tipo de electrodo.

La barrera energética o barrera de potencial entre el electrodo y el polímero se calcula a partir de la diferencia de energía entre la energía asociada a la banda de valencia del polímero y la energía asociada al nivel de Fermi del electrodo (metal). Para que un “electrón de valencia” del electrodo pueda pasar al material polimérico a través de la interfaz metal-polímero, este debe adquirir un nivel energético denominado trabajo de salida. El diagrama de bandas energéticas se esquematiza en la Figura B.2.

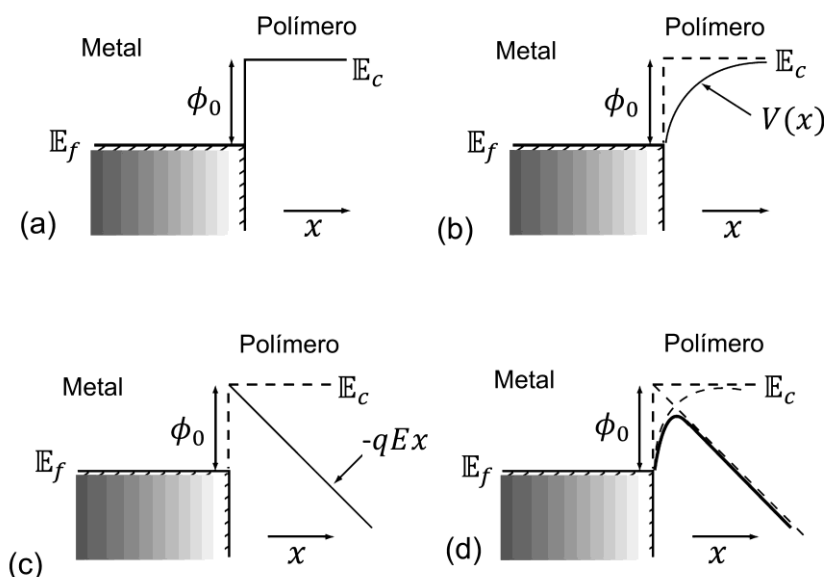


Figura B.2. Barrera de potencial de la interfaz entre electrodo (metal) y polímero.

Dicho de otra manera, para que un electrón pueda ser inyectado desde el electrodo al polímero, dicho electrón debe “brincar” la barrera de potencial que existe entre el electrodo y el polímero. La aplicación de un campo eléctrico externo produce una reducción de la barrera de potencial entre el electrodo y el

polímero, ϕ , este fenómeno se esquematiza en la Figura B.2d, y es el resultado de la superposición de los efectos: la fuerza imagen del tipo coulombica (Figura B.2b) y la energía potencial del electrón debida al campo eléctrico aplicado (Figura B.2c). Estas modificaciones de la barrera energética se manifiestan en los mecanismos de Schottky y Fowler-Nordheim, cuyas teorías fueron inicialmente desarrolladas para la inyección de electrones de un metal hacia el vacío, en cuyo caso la barrera de potencial debe ser igual a la función de trabajo del metal.

B.2 Mecanismo de Schottky

En el efecto Schottky (efecto termo-electrónico), se considera que la altura de la barrera de potencial es de una magnitud tal, que los electrones con una energía suficiente podrán superarla.

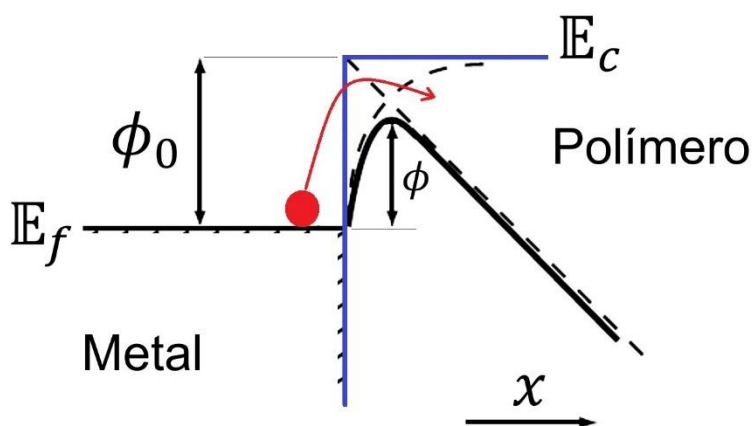


Figura B.3. Esquema del mecanismo de conducción Schottky.

El abatimiento de la barrera de potencial está asociado a tres aspectos: la altura de la barrera de potencial en ausencia del campo eléctrico externo, el campo eléctrico externo y la fuerza imagen. La fuerza imagen (carga imagen) es debida a un campo electrostático creado por el electrón que ha salido del electrodo (metal) y por la carga inducida de signo opuesto por el electrón en la superficie del electrodo. En vista de calcular la atracción electrostática entre el electrón

(carga puntual $-q$) y la carga inducida positiva en el electrodo (placa delgada conductora), ver Figura B.4a, se asume una simetría de cargas, lo que lleva a reemplazar la placa con carga positiva por una carga puntual $+q$ (Figura B.4b), a una distancia x , igual que la que existe entre el electrodo y el electrón.

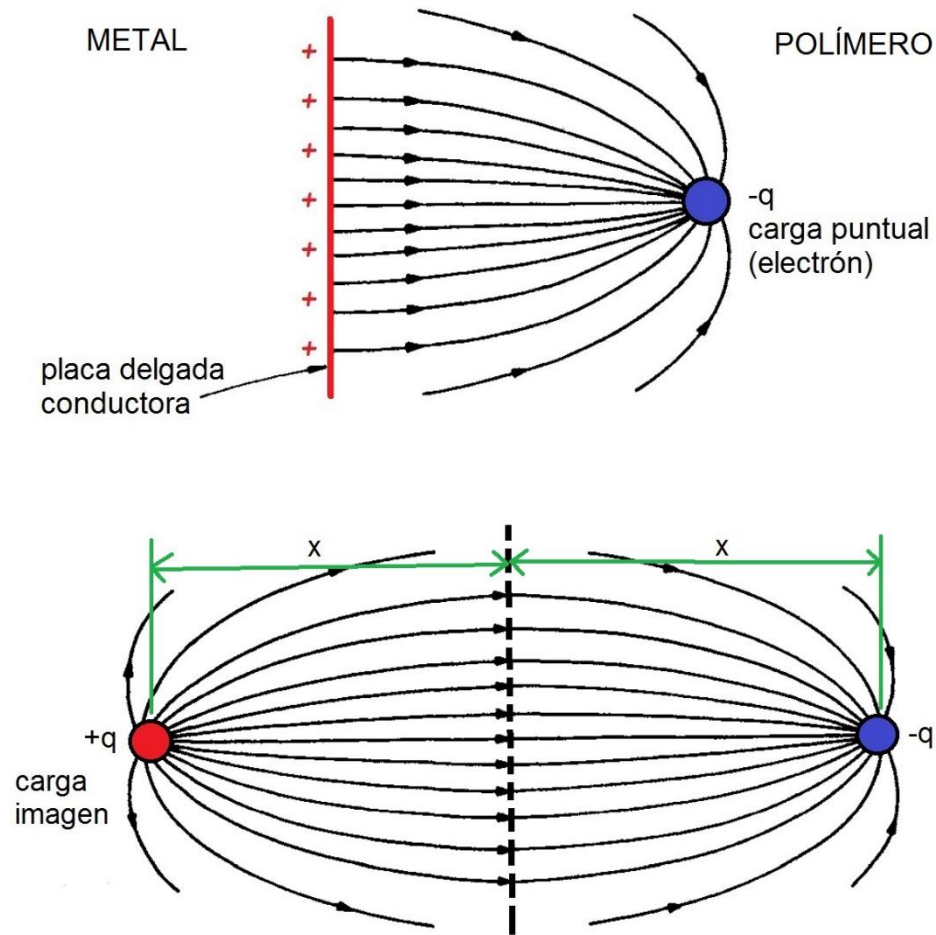


Figura B.4. Esquema de la carga imagen.

De acuerdo con la ley de Coulomb la fuerza imagen entre estas dos cargas, establece una fuerza de atracción electrostática de la forma:

$$F_i(x) = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0(2x)^2} \quad (\text{B.1})$$

Dicha atracción induce un cambio gradual de la barrera de potencial debido a la energía potencial del electrón. La energía potencial de un electrón puede ser definida como la energía requerida para tomar al electrón a partir de la posición x y llevarlo hacia el infinito:

$$V_i(x) = \int_x^{\infty} F_i(x) dx = - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} \quad (\text{B.2})$$

Sin embargo, la altura de la barrera potencial no pasa abruptamente de ϕ_0 a cero, lo que lleva a obtener:

$$V_i(x) = - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x + \left(\frac{q^2}{\phi_0}\right)} \quad (\text{B.3})$$

Si es aplicado un campo eléctrico externo de magnitud E , el cual actúa constante y paralelo en la interfaz, en la dirección x , entonces la barrera de potencial es modificada por:

$$V_e(x) = -qEx \quad (\text{B.4})$$

Resultando en una barrera de potencial reducida o modificada, para $x > 0$:

$$V(x) = V_i(x) + V_e(x) = - \frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x + \left(\frac{q^2}{\phi_0}\right)} - qEx \quad (\text{B.5})$$

La altura de la barrera de potencial, $V_m = V_{(x=x_m)}$, se determina a partir de la ecuación B.6, derivando dicha función potencial e igualando a cero, con la finalidad de determinar el valor máximo de la función. Con fines de simplificación, la ecuación se reduce tomando en cuenta que $16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x \gg \frac{q^2}{\phi_0}$.

$$\frac{dV(x)}{dx} = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_r\epsilon_0 x} - qEx = 0 \quad (\text{B.6})$$

Obteniendo las ecuaciones B.7 y B.8 para la posición y altura de la nueva barrera de potencial, respectivamente, y cuyo esquema se muestra en la Figura B.5.

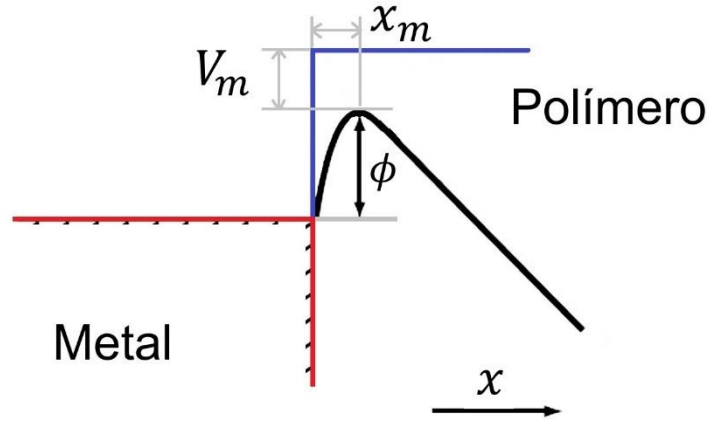


Figura B.5. Esquema de la barrera de potencial en el mecanismo de Schottky.

$$x_m = \frac{1}{4} \left(\frac{q}{\pi\epsilon_r\epsilon_0 E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.7})$$

$$V_m = -\frac{1}{2} \left(\frac{q^3 E}{\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.8})$$

La barrera de potencial ϕ_0 se reduce debido a V_m , por lo que la nueva barrera de potencial efectiva es:

$$\phi = \phi_0 - V_m = \phi_0 - \frac{1}{2} \left(\frac{q^3 E}{\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.9})$$

Con la finalidad de determinar una ecuación de la densidad de corriente inyectada (cantidad de carga eléctrica por unidad de tiempo y de superficie del electrodo),

se abordan los aspectos energéticos de los electrones en el metal. En el metal $N(\mathbb{E})d\mathbb{E}$ es la densidad de estados con energía en el rango \mathbb{E} a $\mathbb{E} + d\mathbb{E}$ (la densidad de estados es el número de estados electrónicos posibles por unidad de volumen y por unidad de energía). La densidad efectiva de estados de la banda de conducción en un metal es:

$$N_{ef} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \mathbb{E}^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.10})$$

La densidad de portadores electrónicos se determina a partir del producto de la densidad efectiva de estados y la probabilidad de ocupación de dichos estados:

$$N(\mathbb{E})d\mathbb{E} = N_{ef} * P(\mathbb{E}, T)d\mathbb{E} \quad (\text{B.11})$$

Donde $P(\mathbb{E}, T)d\mathbb{E}$ es la distribución de Fermi-Dirac, que describe la probabilidad para que un electrón ocupe un estado de energía \mathbb{E} a una temperatura T . Los electrones son fermiones, partículas que cumplen con el principio de exclusión de Pauli (solo dos electrones, con espín opuesto, pueden ocupar el mismo estado cuántico), y siguen la estadística de Fermi-Dirac.

$$P(\mathbb{E}, T)d\mathbb{E} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\mathbb{E} - \mathbb{E}_f}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.12})$$

Lo que lleva a tener:

$$N(\mathbb{E})d\mathbb{E} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{8m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{\mathbb{E}^{\frac{1}{2}}}{1 + \exp\left(\frac{\mathbb{E} - \mathbb{E}_f}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.13})$$

La energía cinética de los electrones de conducción está definida por $\mathbb{E} = \frac{1}{2} m^* S^2$, donde S es la rapidez, y m^* la masa efectiva (es la masa que parece tener un

electrón en un cristal según el modelo clásico de transporte, se determina por la estructura de bandas y varía según el tipo de material). Asumiendo que $m^* = m$, entonces la energía $\mathbb{E} = \frac{1}{2}mS^2$, y $d\mathbb{E} = mSdS$, por lo que:

$$N(S)dS = \frac{8\pi m^2}{h^3} \cdot \frac{S^2 dS}{1 + \exp\left(\frac{\mathbb{E} - \mathbb{E}_f}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.14})$$

Sin embargo, es necesario definir una distribución de velocidades en una dirección, puesto que los electrones abandonarían el electrodo (metal). Se define la densidad electrónica como $N(v_x, v_y, v_z)$ con velocidad en el rango de (v_x, v_y, v_z) a $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$.

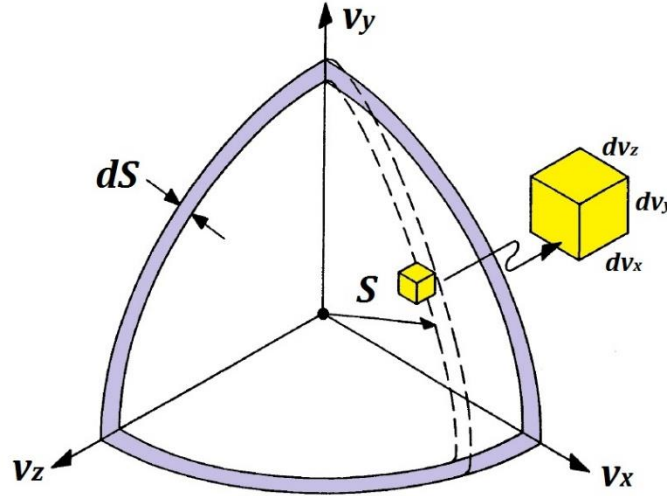


Figura B.6. Representación esquemática en el espacio de la velocidad de electrones de conducción, asociada a su energía cinética, en un volumen infinitesimal.

De acuerdo con la Figura B.6, los electrones contenidos en la capa dS tienen rapidez entre S y $S + dS$, y el cubo diferencial contiene un número de electrones $N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$. Entonces,

$$N(v)dv = N(S)dS \cdot \frac{dv_x dv_y dv_z}{4\pi S^2 dS} \quad (\text{B.15})$$

$$N(v)dv = \frac{2m^3}{h^3} \cdot \frac{dv_x dv_y dv_z}{1 + \exp\left(\frac{\mathbb{E} - \mathbb{E}_f}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.16})$$

Y la energía del electrón queda definida en términos de las componentes cartesianas de la velocidad:

$$\mathbb{E} = \frac{1}{2}mS^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (\text{B.17})$$

Los electrones que cruzan o brincan la barrera de potencial tiene una velocidad de componente x , tal que $\frac{1}{2}m(v'_x)^2$ es la altura de la barrera y ellos no deben ser reflejados por la superficie del metal. Si una proporción de electrones son reflejados por la barrera, dicha proporción reflejada es denotada por R (coeficiente de reflexión $R \leq 1$, que se interpreta como la probabilidad para que un electrón brinque la barrera de potencial). La densidad de corriente se obtiene como el producto de la carga eléctrica del electrón y el número de electrones por unidad de volumen y por unidad de energía,

$$J = q * N(v)dv \quad (\text{B.18})$$

$$J = \frac{2(1-R)qm^3}{h^3} \int_{v'_x}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{v_x dv_x dv_y dv_z}{1 + \exp\left(\frac{\mathbb{E} - \mathbb{E}_f}{k_B T}\right)} \quad (\text{B.19})$$

Dado que los materiales poliméricos tienen un ancho de banda prohibida tal que se cumple $\mathbb{E} - \mathbb{E}_f \gg k_B T$, para los electrones, entonces la distribución de Fermi-Dirac se aproxima a una distribución de Maxwell-Boltzmann. Empleando esta aproximación y en conjunto con la ecuación B.19, se obtiene:

$$J = \frac{2(1-R)qm^3}{h^3} \exp\left(\frac{\mathbb{E}_f}{k_B T}\right) \int_{v'_x}^{\infty} v_x \exp\left(\frac{-mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-mv_y^2}{2k_B T}\right) dv_y \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{-mv_z^2}{2k_B T}\right) dv_z \quad (\text{B.20})$$

Resolviendo la ecuación anterior, para cada una de las integrales, se obtiene la expresión de densidad de corriente inyectada al polímero, que sigue un comportamiento de tipo Schottky,

$$J = \frac{4\pi qmk_B^2(1-R)T^2}{h^3} \exp\left(\frac{-\phi_0}{k_B T}\right) \exp\left[\frac{q}{2k_B T} \left(\frac{qE}{\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (\text{B.21})$$

Esta expresión matemática se puede reescribir de la forma:

$$J = A(1-R)T^2 \exp\left[-\frac{(\phi_0 - \beta_S E^{\frac{1}{2}})}{k_B T}\right] \quad (\text{B.22})$$

Donde A es la constante de Richardson-Schottky, la cual se expresa con la ecuación B.23, y para el caso de que el portador de carga eléctrica sea un electrón, posee un valor de 120 A/cm²K².

$$A = \frac{4\pi qmk_B^2}{h^3} \quad (\text{B.23})$$

Y β_S la constante de Schottky dada por la ecuación B.24:

$$\beta_S = \left(\frac{q^3}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.24})$$

Donde T es la temperatura absoluta, m la masa del electrón, q la carga del electrón, k_B es la constante de Boltzmann y h es la constante de Planck. Con ϵ_r

como la permitividad relativa del material y $\epsilon_0=8.8541878176 \times 10^{-12}$ F/m. La densidad de corriente depende de la temperatura y de la naturaleza del electrodo (ϕ_0 , barrera de potencial). Entre las limitaciones de este modelo, se tiene que se ignoran las interacciones entre los electrones, lo cual puede afectar para el caso de corrientes eléctricas elevadas, así como el valor de ϕ_0 si existen cargas eléctricas intrínsecas en el polímero.

B.3 Mecanismo de Fowler-Nordheim

La aplicación de un campo eléctrico muy elevado ($\sim 10^9$ V/m) conlleva la disminución del valor de la barrera de potencial. De acuerdo con la mecánica clásica, los electrones no pueden escapar del metal a menos que adquieran suficiente energía para superar la barrera de potencial. Sin embargo, la mecánica cuántica predice que pueden cruzar la barrera de potencial sin adquirir energía adicional, siempre y cuando la longitud de onda De Broglie, asociada con los electrones, sea mayor que el “espesor” de la barrera de potencial. Este fenómeno está ligado al carácter ondulatorio del electrón (dualidad onda-partícula), conocido como efecto túnel, ver Figura B.7.

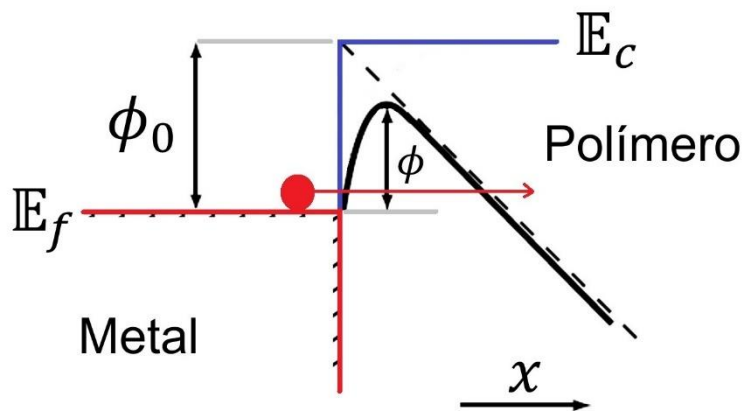


Figura B.7. Esquema del mecanismo de conducción por efecto túnel o Fowler-Nordheim.

Por ejemplo, respecto al nivel de Fermi, el espesor de la barrera de potencial (x_F) es la relación entre la altura de la barrera de potencial ϕ_0 y el campo eléctrico aplicado $|\vec{E}|$, $x_F = \phi_0/|\vec{E}|$. Típicamente, se tiene que $\phi_0 = 5 \text{ eV}$ y $|\vec{E}| = 5 \times 10^8 \text{ V/m}$, por lo que $x_F = 1 \times 10^{-8} \text{ m} = 100 \text{ \AA}$. La longitud de onda de De Broglie para un electrón con cantidad de movimiento p es ($\lambda = h/p$). Entonces, si un electrón (de masa m) arriba a la superficie con una energía al nivel de Fermi, la longitud de onda asociada es:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m\phi_0}} = 6 \times 10^{-8} \text{ m} = 600 \text{ \AA} \quad (\text{B.25})$$

Este valor de longitud de onda es mayor que el espesor de la barrera de potencial, por lo cual el electrón puede “atravesar” la barrera y contribuir a una densidad de corriente por efecto túnel. Para el análisis de dicha corriente eléctrica que se inyecta mediante efecto túnel, es conveniente ignorar el efecto de la carga imagen, la ausencia de trampas y considerar una barrera de potencial triangular, tal y como se muestra en la Figura B.8 Debido a la aplicación del campo eléctrico externo, el electrón adquiere energía con la cual podrá atravesar la barrera de potencial.

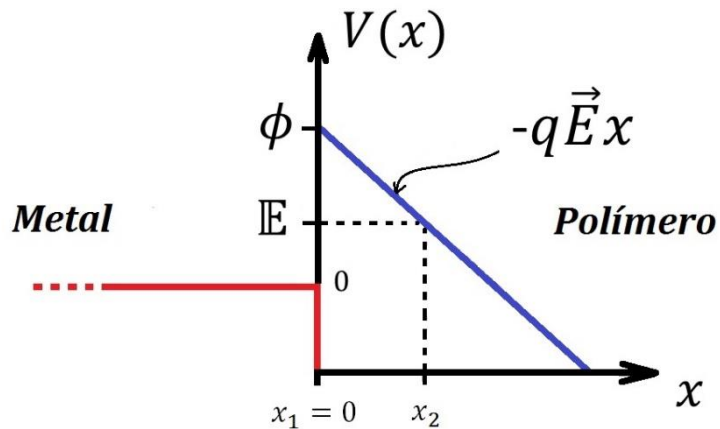


Figura B.8. Esquema de potencial eléctrico triangular.

La barrera de potencial $V(x)$ está definida por:

$$V(x) \begin{cases} 0, & x < 0 \\ \phi - qEx, & x > 0 \end{cases} \quad (\text{B.26})$$

Con la finalidad de estimar el coeficiente de transmisión de la barrera, T_E , el cual se define como la proporción de electrones incidentes que son transmitidos. Para ello, se abordan aspectos de la mecánica cuántica. La función de onda de un electrón, en la dirección x , se obtiene a partir de la ecuación de Schrödinger unidimensional e independiente del tiempo, con el objeto de satisfacer las condiciones del efecto túnel.

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} - [V(x) - E]\psi(x) = 0 \quad (\text{B.27})$$

Ahora, se asume que la barrera existe en el intervalo de x_1 a x_2 , lo cual se muestra en la Figura B.8, donde se observa que la energía que debe adquirir el electrón es menor a la altura de la barrera de potencial.

$$[V(x) - E] > 0, \quad x_1 < x < x_2 \quad (\text{B.28})$$

Una función aproximada de $\psi(x)$ que satisface la ecuación de Schrödinger con esta condición de contorno, es la aproximación WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), la cual es un cálculo semi-clásico en física cuántica, en donde la función de onda se supone sigue una forma exponencial con amplitud y fase que varían lentamente comparadas con la longitud de onda de De Broglie.

$$\psi(x) = \exp[\alpha(x)] \quad (\text{B.29})$$

La cual sustituyendo en la ecuación B.27, da como resultado:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{d\alpha(x)}{dx} \right)^2 + \frac{d^2\alpha(x)}{dx^2} \right] - [V(x) - \mathbb{E}] = 0 \quad (\text{B.30})$$

Entonces, se obtiene una solución aproximada de $\alpha(x)$, para lo cual se asume que $(d\alpha(x)/dx)^2 \gg d^2\alpha(x)/dx^2$,

$$\alpha(x) = \pm \int_{x_1}^{x_2} \left[\frac{2m}{\hbar^2} [V(x) - \mathbb{E}] \right]^{\frac{1}{2}} dx \quad (\text{B.31})$$

La probabilidad de transmitir un electrón a través de la barrera está dada por la probabilidad que existe en la posición x_2 , $\psi(x_2) \cdot \psi^*(x_2)$, por lo que el coeficiente de transmisión se obtiene como:

$$T_{\mathbb{E}} = \psi(x_2) \cdot \psi^*(x_2) = \exp \left\{ -2 \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{x_1}^{x_2} [V(x) - \mathbb{E}]^{\frac{1}{2}} dx \right\} \quad (\text{B.32})$$

Tomando en cuenta las condiciones de frontera y los niveles de energía impuestos por la forma de la barrera de potencial, el coeficiente de transmisión se expresa de la siguiente manera:

$$T_{\mathbb{E}} = \exp \left[-\frac{4}{3} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{(\phi_0 - \mathbb{E})^{\frac{3}{2}}}{qE} \right] \quad (\text{B.33})$$

Este coeficiente de transmisión se multiplica por el número de electrones con energía suficiente para llegar a la barrera, con la finalidad de determinar la densidad de corriente de tunelamiento. El número de electrones por unidad de volumen con una cantidad de movimiento en el rango de (p_x, p_y, p_z) a $(p_x + dp_x, p_y + dp_y, p_z + dp_z)$ es $[(2/h^3) \cdot P(\mathbb{E}, T) \cdot dp_x dp_y dp_z]$. El número de portadores de carga eléctrica disponibles, con una cantidad de movimiento en la

dirección x , arribando a la superficie del electrodo en el rango (p_x) a $(p_x + dp_x)$, se determina como:

$$N(p_x)dp_x = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{p_x}{m}\right) \left(\frac{2}{h^3}\right) P(\mathbb{E}, T) dp_x dp_y dp_z \quad (\text{B.34})$$

Después del proceso de integración respecto a la energía \mathbb{E}_x , se desarrolla una expresión matemática para la densidad de corriente, la cual denota el número de electrones por segundo que atraviesan la barrera de potencial:

$$J = q \int_0^{\mathbb{E}_m} T_{\mathbb{E}} \cdot N(\mathbb{E}_x) d\mathbb{E}_x \quad (\text{B.35})$$

Donde el límite superior de la integral denota la energía máxima $\mathbb{E}_m = p_m^2/2m$ para los electrones, la cual se da al nivel de Fermi. La expresión final obtenida para la densidad de corriente es independiente de la temperatura, la cual queda definida en la ecuación B.36, que se muestra a continuación:

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_0} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m} \phi_0^{\frac{3}{2}}}{3hqE}\right) \quad (\text{B.36})$$

Cuyas variables ya han sido presentadas en la sección anterior. La ecuación B.36 se puede representar de una forma más compacta,

$$J = A E^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \quad (\text{B.37})$$

donde A y B son respectivamente:

$$A = \frac{q^3 E^2}{8\pi h \phi_0} \quad y \quad B = \frac{8\pi\sqrt{2m} \phi_0^{\frac{3}{2}}}{3hq} \quad (\text{B.38})$$

ANEXO C

CARTOGRAFIA DE LA CARGA DE ESPACIO: METODOLOGÍA FLIMM

En el trabajo de investigación realizado por Anca Petre [95], entre las varias contribuciones originales al estudio de la carga de espacio, se obtienen perfiles unidimensionales de la densidad de carga de espacio, mediante la técnica FLIMM (*Focused Laser Intensity Modulation Method*). La técnica FLIMM es un método térmico el cual consiste en irradiar la superficie de la muestra polimérica con un haz laser de intensidad modulada a una frecuencia variable y focalizado en la superficie, con la finalidad de generar un gradiente de temperatura no uniforme dentro de la muestra. La interacción entre la onda térmica y la carga de espacio y/o polarización espacial produce una corriente piroeléctrica. La corriente piroeléctrica se convierte en voltaje por un preamplificador de bajo ruido. El voltaje de salida de este amplificador se extrae del ruido por un detector sincrónico (*lock-in*) que proporciona la parte real y la parte imaginaria de la corriente piroeléctrica. Un tratamiento matemático se utiliza luego para determinar los perfiles de carga de espacio (lo que implica la resolución de una matriz mal condicionada para una integral de Fredholm).

Petre tomó como material modelo muestras de PET con un espesor de 100 μm , y las sometió a un “acondicionamiento” que consiste en la aplicación de un campo eléctrico externo de 10 kV mm^{-1} , para tres diferentes temperaturas (25, 50 y 90°C), durante un intervalo de 5 horas. El perfil de carga de espacio obtenido para las tres condiciones de temperatura se muestra en la Figura C.1, donde se identifica como varía la densidad de carga de espacio a lo largo del espesor de la muestra.

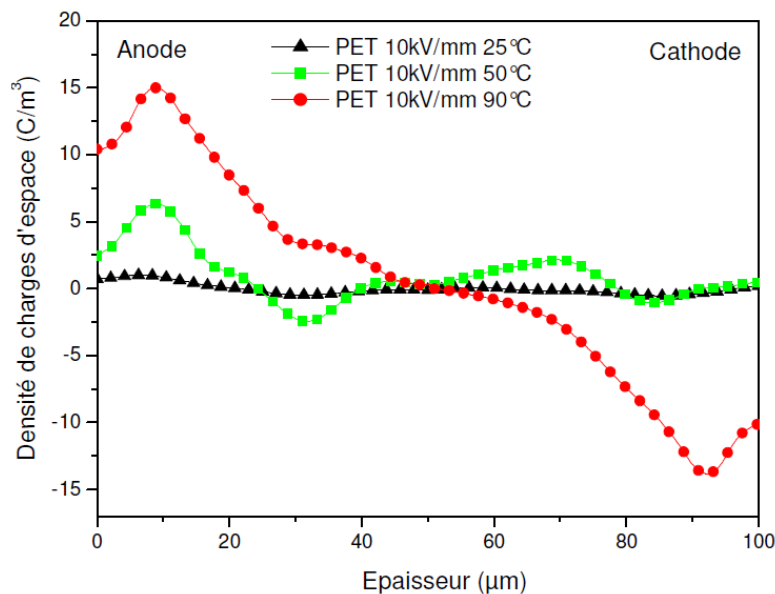


Figura C.1. Perfil de densidad de carga de espacio para una muestra de PET, en función del espesor y para tres temperaturas de acondicionamiento [95].

A una temperatura de 25°C, los valores de la densidad de carga de espacio son muy bajos. En este caso, la densidad de carga ($\sim 0.5 \text{ C m}^{-3}$) se relacionó con la polarización intrínseca del material polimérico. Para temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea del PET ($T_g \approx 80^\circ\text{C}$) y bajo un campo eléctrico externo, la cantidad de los dipolos eléctricos que participan en el proceso de orientación aumenta. Esto también se ve reflejado para la temperatura de 50°C. Para una temperatura de 90°C, cerca de la T_g , se induce una reducción del tiempo de relajación de los dipolos eléctricos, lo que se traduce en un incremento del proceso de polarización; o un aumento de la corriente de conducción que está asociada con la inyección de portadores de carga hacia el volumen del PET. Estos fenómenos pueden explicar el valor significativo de la densidad de carga ($\sim 15 \text{ C m}^{-3}$). Además, se identifica también la presencia de homocargas en el material, cuya amplitud se incrementa al aumentar la temperatura de acondicionamiento; esto trae como consecuencia un incremento del campo eléctrico de volumen, lo que puede traer como consecuencia una aceleración del fenómeno de envejecimiento físico.